

TRAITÉ
DE
CHIMIE GÉNÉRALE

22235. — PARIS, IMPRIMERIE LAHURE
9, Rue de Fleurus, 9

TRAITÉ
DE
CHIMIE GÉNÉRALE

COMPRENANT

LES PRINCIPALES APPLICATIONS DE LA CHIMIE
AUX SCIENCES BIOLOGIQUES ET AUX ARTS INDUSTRIELS

PAR

Paul SCHÜTZENBERGER

MEMBRE DE L'INSTITUT, PROFESSEUR AU COLLÈGE DE FRANCE

TOME SEPTIÈME

PARIS
LIBRAIRIE HACHETTE ET C^{IE}
79, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 79

1894

Droits de traduction et de reproduction réservés.

TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE

LIVRE HUITIÈME

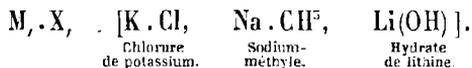
COMBINAISONS MÉTALLIQUES

PRÉLIMINAIRES

Définition générale des combinaisons métalliques¹.

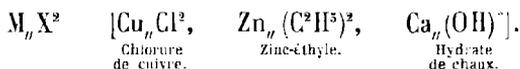
Les métaux jouent le rôle de radicaux simples, comparables aux radicaux composés de la chimie organique, et par conséquent susceptibles de s'unir aux divers éléments ou aux radicaux composés d'après la loi simple des valences ou atomicités, loi d'après laquelle deux valences correspondant à des radicaux distincts se saturent réciproquement. La forme ou le type du composé obtenu dépendra donc uniquement du degré d'atomicité du métal d'une part et de celui du radical auquel il se combine.

Un métal monovalent, tel que le potassium, formera avec un élément monovalent ou avec un radical monovalent des combinaisons de la forme :

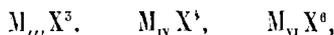


1. Dans ce volume nous ne ferons plus usage des symboles barrés pour les éléments : les symboles non barrés se rapporteront tous au poids atomique donné dans la table du tome I, p. 254.

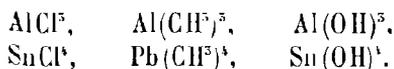
Un métal bivalent, tel que le cuivre, donnera dans les mêmes conditions des composés de la forme :



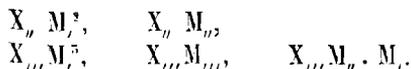
On aura de même dans le cas de métaux trivalents, tétravalents, hexavalents, des combinaisons des types :



telles que



Le radical simple ou composé associé au métal a-t-il un degré d'atomicité plus élevé que 1, on aura suivant les cas :



Les composés métalliques peuvent être envisagés, pour la plupart, comme des dérivés par substitution des combinaisons hydrogénées que nous avons eu l'occasion d'étudier dans le tome II de cet ouvrage : eau, acide sulfhydrique, hydracides de la famille du chlore, oxacides hydratés, acides organiques.

Le métal prend la place d'une partie ou de la totalité de l'hydrogène du composé en question : un atome d'hydrogène se trouve toujours remplacé par une valence métallique.

Il en résulte qu'à chacune de ces combinaisons correspond une série de dérivés métalliques différant par la nature du métal.

A l'eau, H^2O , correspondent les oxydes anhydres lorsque la substitution est totale, et les hydrates d'oxydes, lorsque la substitution est partielle.

A l'acide chlorhydrique correspondent les chlorures métalliques.

A l'acide azotique, AzO^3H , correspondent les azotates.

A l'acide phosphorique, PhO^3H , correspondent les divers phosphates, et ainsi de suite.

Dans l'étude des composés métalliques on peut donc suivre deux voies ou deux méthodes de classification :

1° Celle par nature de métal ;

2° Celle par types de composés, chaque type comprenant les dérivés correspondants aux divers métaux.

L'une et l'autre offrent des avantages particuliers. Cependant la classification par types donne une plus large base pour la généralisation.

En vue de tirer parti, autant que possible, des bénéfices de ces deux méthodes, nous adopterons dans cet exposé un système mixte. Nous diviserons les métaux en familles naturelles, et dans chaque famille nous étudierons les types correspondants.

C'est ainsi que dans la famille des métaux alcalins nous étudierons dans un sous-chapitre les oxydes et hydrates d'oxydes; dans un autre les chlorures, et ainsi de suite.

Nous consacrerons cependant un chapitre spécial aux sels envisagés d'une manière générale et sans distinction de familles et de groupes. Parmi les composés métalliques, les sels forment la classe de beaucoup la plus importante et la plus touffue.

Classification des métaux.

La classification des métaux en familles naturelles n'est pas aussi aisée à effectuer que pour les métalloïdes. Quel que soit le principe fondamental sur lequel on cherche à s'appuyer, on arrive à des incertitudes partielles.

A ce point de vue, la valence ou l'atomicité offrirait encore la meilleure base, si un certain nombre de métaux ne fonctionnaient pas comme radicaux à valences variables, en donnant deux ou plusieurs séries parallèles de composés.

Tel est, par exemple, le fer, qui dans les composés ferreux est bivalent et se rapproche du zinc et du cuivre, tandis que dans les composés ferriques il est trivalent, comme l'aluminium.

Nous pourrions écarter cette difficulté en transportant dans une famille le *fer ferreux* ou *ferrosium* et dans une autre le *fer ferrique* ou *ferricum*; mais scinder ainsi en plusieurs fragments l'histoire chimique d'un même métal offre des inconvénients d'un autre genre qui nous engagent à renoncer à ce subterfuge.

En raison même de ce qui vient d'être dit sur la difficulté et l'impossibilité de poursuivre une méthode de classification basée sur un principe unique et fondamental, nous sommes conduits à ne pas attacher une importance trop grande à cette opération, et, pour ne rien innover, nous ferons usage de l'ordre de description résultant du système périodique de M. Mendéléief, qui a développé une idée émise pour la première fois par Chancourtois.

Les éléments étant rangés d'après l'ordre croissant de leurs poids

atomiques, on constate qu'après un certain nombre de termes les corps qui suivent reproduisent d'une manière plus ou moins frappante les caractères chimiques des termes précédents. La série continue peut donc être partagée en tranches qui, disposées les unes au-dessous des autres, avec réserve de certaines places qui restent vides, servent à former des groupes verticaux, comprenant les éléments qui offrent entre eux le maximum d'analogies.

Le tableau ci-joint renferme huit groupes :

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H	—	—	—	—	—	—	—
Li	Gl	Bo	C	Az	O	Fl	—
Na	Mg	Al	Si	Ph	S	Cl	—
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe, Co, Ni
Cu	Zn	Ga	—	As	Se	Br	—
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru, Rh, Pd
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	—
Cs	Ba	La	(Ce, Di)	—	—	—	—
—	—	Yb	—	Ta	Tu	—	Os, Ir, Pt
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Ur	—	—

Chaque groupe se divise lui-même en sous-groupes, en tenant compte des analogies de second ordre. Il suffit, pour les indiquer, de partager chaque groupe en deux ou plusieurs rangées verticales en maintenant l'ordre de superposition.

Ainsi, dans le groupe I l'hydrogène occupe une place à part; le potassium, le rubidium et le césium se rapprochent entre eux plus que des autres métaux du groupe I; il en est de même du lithium et du sodium d'une part, du cuivre, de l'argent et de l'or d'autre part.

Le groupe I sera donc disposé comme l'indique le tableau suivant :

(1)	(2)	(3)	(4)
Hydrogène	—	—	—
—	Lithium	—	—
—	Sodium	—	—
—	—	Potassium	—
		—	Cuivre
		Rubidium	—
		—	Argent
		Césium	—
		—	Or

De même le groupe II se partage en trois sous-groupes :

(1)	(2)	(3)
—	G1	—
—	Mg	—
Ca	—	—
—	—	Zn
Sr	—	—
—	—	Cd
Ba	—	—
—	—	Hg

Le groupe III comprend les trois sous-groupes :

(1)	(2)	(3)
Bo	—	—
Al	—	—
—	Sc	—
—	—	Ga
—	Y	—
—	—	In
—	La	—
—	Yb	—
—	—	Tl

Le groupe IV comprend les trois sous-groupes :

(1)	(2)	(3)
C	—	—
Si	—	—
—	Ti	—
—	Zr	—
—	—	Sn
—	(Ce, Di)	—
—	—	Pb

Le groupe V se partage en trois sous-groupes :

(1)	(2)	(3)
Az	—	—
Ph	—	—
—	V	—
—	—	As
—	Nb	—
—	—	Sb
—	Ta	—
—	—	Bi

Avec le groupe VI nous avons les trois sous-groupes :

(1)	(2)	(3)
O	—	—
S	—	—
—	—	Cr
—	Se	—
—	—	Mo
—	Te	—
—	—	Tu
—	—	Ur

Le groupe VII nous donne :

(1)	(2)	(3)
Fl	—	—
Cl	—	—
—	—	Mn
—	Br	—
—	I	—

Le groupe VIII comprend :

(1)	(2)	(3)
Fe	—	—
Co	—	—
Ni	—	—
—	Ru	—
—	Rh	—
—	Pd	—
—	—	Os
—	—	Ir
—	—	Pt

Le raccordement de ces huit groupes est indiqué dans le premier tableau.

En laissant de côté les métalloïdes entrant dans la composition de chaque groupe, nous voyons que le groupe I est formé : 1° des métaux alcalins proprement dits, qui fonctionnent toujours comme éléments monovalents et se rapprochent par leur oxydabilité très grande, la propriété de décomposer l'eau à la température ordinaire, avec dégagement d'hydrogène et formation d'hydrates alcalins, XHO, très solubles dans l'eau, à réactions et à tendances fortement basiques et dont les sels (chlorures, nitrates, sulfates, phosphates, carbonates, etc.) sont

solubles dans l'eau; 2° de trois métaux lourds, dont l'un, l'*argent*, est monovalent dans la plupart de ses combinaisons et dont les deux autres, le *cuiivre* et l'*or*, sont monovalents dans certains composés, bi- et trivalents dans d'autres.

Le groupe II ne comprend que des métaux bivalents : 1° métaux alcalino-terreux (*calcium*, *strontium*, *baryum*), décomposant l'eau au-dessous de 100°; formant des hydrates d'oxydes à réactions alcalines prononcées et assez fortement basiques, moyennement solubles dans l'eau, des carbonates, sulfates, phosphates peu ou point solubles; 2° le *glucinium* et le *magnésium*, qui forment la transition entre les métaux alcalino-terreux et les métaux terreux du groupe III; le *zinc*, le *cadmium*, le *mercure*, appartiennent à la classe des métaux lourds.

Le groupe III est formé par des métaux terreux trivalents. Notons cependant que le *thallium* fonctionne aussi comme métal monovalent.

Le groupe IV réunit les métaux tétravalents. Le *plomb*, qui termine ce groupe, fonctionne comme bivalent dans un grand nombre de composés salins ou autres et ne se révèle comme tétravalent que dans les combinaisons avec les radicaux alcooliques.

Les métaux du groupe V sont tri- et pentavalents, comme le sont l'*azote*, le *phosphore* et l'*arsenic*.

Le *chrome*, le *molybdène*, le *tungstène* et l'*uranium*, qui accompagnent l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure dans le groupe VI, sont, suivant les composés oxygénés que l'on envisage, hexavalents, tétravalents et bivalents, comme aussi le *soufre*, le *sélénium* et le *tellure*.

Dans le VII^e groupe, à côté du *chlore*, du *brome*, de l'*iode*, éléments fonctionnant comme monovalents, trivalents, pentavalents et heptavalents dans leurs combinaisons oxygénées, nous trouvons le *manganèse*, dont les combinaisons oxygénées reproduisent des types analogues.

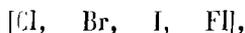
Dans le VIII^e groupe, le *fer*, le *nickel* et le *cobalt* d'une part, le *ruthénium*, le *rhodiun* et le *palladium* en second lieu, et enfin l'*osmium*, l'*iridium* et le *platine*, forment des sous-groupes bien caractérisés. Les valences de ces métaux sont tantôt égales à 2, tantôt égales à 4.

CHAPITRE PREMIER

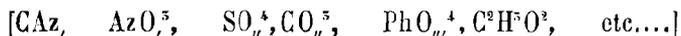
GÉNÉRALITÉS SUR LES SELS MÉTALLIQUES.

On donne en général le nom de *sels métalliques* aux composés qui résultent de la substitution d'un métal à l'hydrogène basique d'un acide $A \cdot H$, ou $A_{n'} = H^2$, ou $A_{n''} \equiv H^3$.

Le radical A de l'acide peut être simple,



ou composé, et dans ce cas le plus souvent oxygéné :



Si l'acide est bibasique ou polybasique, c'est-à-dire contient 2 ou plus de 2 atomes d'hydrogène basique, on appelle *sels neutres* ceux dans lesquels la totalité de l'hydrogène basique de l'acide est remplacée par une quantité équivalente d'un métal, et *sels acides* ceux dans lesquels la substitution n'est que partielle. Les acides à radical monovalent n'engendrent évidemment que des sels neutres.

La neutralité chimique telle qu'elle vient d'être définie ne cadre pas toujours avec la neutralité au point de vue des réactions sur les matières colorantes.

Le sulfate d'aluminium, le sulfate de cuivre sont chimiquement neutres et rougissent la teinture bleue de tournesol.

Le carbonate de sodium, CO^2Na^2 , chimiquement neutre, bleuit la teinture rouge.

Le phosphate de sodium, PhO^1Na^2H , chimiquement acide, bleuit la teinture rouge.

En général, la substitution d'un métal à l'hydrogène basique d'un acide tend à affaiblir les réactions caractéristiques de l'acide.

Dans certains cas le but est atteint d'une façon complète, dans d'au-

tres il n'est que partiellement atteint, enfin il est quelquefois dépassé et le sel chimiquement neutre prend les réactions des hydrates d'oxyde.

Tout dépend ici de la nature du métal et de celle du radical acide.

Propriétés physiques et organoleptiques des sels.

Les sels sont généralement solides à la température ordinaire et peuvent en grande majorité être obtenus sous forme de cristaux, soit par voie de fusion, soit par sublimation ou par voie de dissolution dans un dissolvant approprié. Les cristaux obtenus par solution représentent souvent non le sel lui-même, mais une combinaison du sel avec plus ou moins du dissolvant (eau de cristallisation).

Un sel est anhydre quand il ne contient pas d'eau de cristallisation; il est hydraté dans le cas contraire. L'eau de cristallisation d'un sel peut généralement être éliminée à des températures plus ou moins élevées, mais inférieures à celles qui provoquent la décomposition du sel lui-même.

Les sels cristallisés présentent un éclat particulier, désigné sous le nom d'*éclat salin*, aspect ou éclat dont le sel gemme (Cl Na) offre le type; ils sont de plus transparents.

Les sels amorphes ont l'apparence de masses compactes ou pulvérulentes, opaques et dénuées d'éclat.

Couleur. — La couleur des sels dépend de la nature du métal et de celle de l'acide.

Les acides colorés, qui sont tous des acides métalliques, fournissent des sels dont la couleur rappelle dans une certaine mesure celle de l'acide :

Acide permanganique rouge-pourpre.	Permanganates rouge-pourpre.
Acide chromique rouge.	Chromates jaunes et rouges.
Acide manganique vert.	Manganates verts.

Lorsque l'acide est incolore, et c'est le cas général, la couleur du sel ne dépend que de la nature du métal.

Un grand nombre de métaux fournissent des sels incolores; il est donc plus court de nommer les métaux dont les sels sont colorés.

Sels manganoux.	Mn _n = 55,2 équivalant à H ²	couleur rosée.
Sels ferreux.	Fe _n = 56,0 —	H ² couleur vert clair.
Sels ferriques.	Fe _v ³ = 112,0 —	H ⁶ couleur jaune-rougeâtre.
Sels de nickel.	Ni _n = 58 —	H ² couleur verte.
Sels de cobalt.	Co _n = 58 —	H ² couleur rouge, rosée ou bleue.

Sels de cuivre.	Cu_{II}	= 63	équivalent à H^2	couleur verte ou bleue.
—	Cu_{II}^2	= 126	—	H^2 incolores.
Sels d'or	Au_{III}	= 197	—	H^3 couleur jaune.
Sels de platine	Pt_{IV}	= 194	—	H^4 couleur jaune.

Dans beaucoup de cas la couleur ne dépend pas seulement du sel lui-même, mais aussi de la présence de l'eau de cristallisation.

Certains sels colorés à l'état hydraté sont ou incolores à l'état anhydre (sels cuivriques), ou autrement colorés (sels de cobalt : roses à l'état hydraté, devenant bleus par déshydratation).

L'iode, dans certains iodures dont le métal donne avec d'autres acides des sels incolores, peut imprimer à la combinaison une couleur allant du jaune au rouge. Les iodures de plomb et de bismuth sont jaunes; celui de mercure est rouge.

Saveur. — La saveur d'un sel soluble dépend surtout du métal. Elle est *salée, amère, astringente, sucrée, métallique, alcaline, acide*, suivant les cas.

Fusibilité. — On distingue deux espèces de fusibilités, suivant que le sel est anhydre ou hydraté.

Les sels anhydres subissent la fusion dite *ignée*, à des températures plus ou moins élevées, selon leur composition, si toutefois ils ne sont pas décomposables à des températures inférieures à leur point de fusion.

Les sels hydratés, riches en eau de cristallisation, peuvent subir une fusion *aqueuse*, qui est à proprement parler une dissolution dans l'eau de cristallisation devenue libre (cristaux de soude, phosphate bisodique, alun, etc.). En continuant à chauffer, on élimine l'eau par vaporisation, le sel déshydraté se solidifie et ne subit la liquéfaction *ignée* qu'à une température plus élevée (acétate de sodium).

Volatilité. — La volatilité est liée à la nature du métal et aussi à celle du radical acide qui y est combiné.

On ne peut compter comme réellement volatils que les sels ammoniacaux à acides volatils et les sels mercuriels.

Les chlorures, bromures, iodures, fluorures des métaux alcalins sont volatils à haute température.

Solubilité des sels.

L'eau et l'alcool à divers degrés de concentration représentent les dissolvants les plus importants pour les sels.

La solubilité des sels dans l'eau est très variable; un certain nombre peuvent être envisagés comme complètement insolubles dans ce

véhicule : sulfate de baryum ; chlorure, bromure, iodure d'argent ; phosphate tricalcique.

De cette limite inférieure égale à zéro jusqu'à la limite supérieure constituée par une solubilité indéfinie et en toutes proportions, on trouve des exemples de tous les intermédiaires.

Par sels *déliquescents* on désigne des sels dont l'affinité pour l'eau est assez grande pour amener la condensation de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère et la liquéfaction du sel : nitrate et chlorure de calcium, chlorure de lithium.

Divers sels contenant de l'eau de cristallisation perdent cette eau par vaporisation lorsqu'on les place dans une atmosphère dont le degré hygrométrique n'est pas trop élevé. Le cristal transparent devient opaque et finit par se réduire en poudre ; on dit alors qu'ils sont *efflorescents* : carbonate et phosphate de soude.

Lorsqu'un sel anhydre soluble est mis en contact avec l'eau, l'effet produit peut être simple ou complexe.

Il est *simple* si le sel se dissout et se liquéfie sans entrer en combinaison avec l'eau.

Il est *complexe* si la dissolution est précédée d'une combinaison chimique, d'une hydratation. Ce n'est alors plus réellement le sel anhydre qui se dissout, mais l'hydrate qui s'est formé tout d'abord.

Le nitrate de potassium, le nitrate d'ammonium se dissolvent sans se combiner à l'eau ; le chlorure de calcium, le carbonate de sodium, le phosphate de sodium ne se dissolvent qu'après avoir formé des hydrates définis et susceptibles d'être isolés par voie de cristallisation.

Dans le premier cas, la dissolution du sel est toujours accompagnée d'un abaissement de la température correspondant à la chaleur latente de fusion du sel.

Dans le second cas, le phénomène thermique observé peut être positif (dégagement de chaleur) ou négatif (absorption de chaleur), suivant que la chaleur de combinaison avec l'eau est plus grande ou plus petite que la chaleur de fusion du sel hydraté. L'effet produit et observé est toujours égal à la différence des deux effets de sens inverse.

Le chlorure de calcium anhydre se dissout dans l'eau en produisant une élévation de température, parce que la combinaison CaCl^2 avec $6 \text{H}^2\text{O}$ dégage plus de chaleur que n'en absorbe la fusion de $\text{CaCl}^2 \cdot 6 \text{H}^2\text{O}$.

Le chlorure de calcium hydraté, $\text{CaCl}^2 \cdot 6 \text{H}^2\text{O}$, se dissout, au contraire, en produisant du froid.

Un sel donné mis en contact avec l'eau s'y dissout tant que le liquide qui le baigne n'a pas atteint un degré de saturation déterminé, caractérisé par une dose limite du sel dissoute dans l'unité du volume de la solution.

Cette dose limite sert de mesure pour la solubilité du sel. Elle est fonction de la température, et pour une même température elle varie avec la nature du sel et avec celle du dissolvant.

La loi de la variation de la solubilité d'un sel dans l'eau avec la température se détermine empiriquement au moyen d'un certain nombre de mesures expérimentales faites à des températures diverses, régulièrement espacées et comprises entre deux limites extrêmes, qui sont la température de congélation du dissolvant (0° pour l'eau) et la température d'ébullition du liquide saturé.

Cette dernière limite peut être notablement reculée, comme l'a fait M. Étard pour toute une série de sels, lorsqu'on opère en tubes scellés et sous pression.

Au moyen des données expérimentales on peut déterminer les coefficients de formules empiriques du genre de celle-ci :

$$S_t = S_0 + At + Bt^2 + Ct^3 + \dots,$$

formules qui permettent de calculer la solubilité à une température quelconque t , S_0 étant la solubilité à 0°.

Les résultats de l'expérience peuvent servir à tracer une courbe continue, reliant les divers points acquis directement. Ces courbes, dont les abscisses correspondent aux températures et les ordonnées à la solubilité (quantité du sel dissous dans 100 parties de solution ou aussi dans 100 parties du dissolvant), portent le nom de *courbes de solubilité* (voir t. I, p. 97).

L'usage en est commode, leur tracé donnant une idée très nette de la marche de la solubilité avec la température.

En suivant la solubilité, par l'artifice indiqué plus haut, au delà de la température d'ébullition du liquide saturé et au moyen de formules d'extrapolation, M. Étard a pu montrer pour un certain nombre de sels anhydres que la courbe ou la ligne prolongée vient passer par la température de fusion du sel qui réalise le cas extrême de la dissolution du sel dans 0 parties d'eau. Ce résultat est très important, puisqu'il relie la fusion à la solution.

Si, pour mesurer la solubilité, l'on substitue, comme l'a fait M. Étard, la quantité de matière dissoute dans 100 parties de la solution à la quantité de matière dissoute dans 100 parties de dissolvant, on trouve que la courbe des solubilités se résout en une droite ou en un système de droites, même dans les intervalles de température les plus étendus. Le plus souvent ces lignes se succèdent sans courbes de raccordement.

Les résultats de M. Étard sont compris entre 0 pour 100 et 100

pour 100 de matière, et la ligne de solubilité s'étend depuis la température de congélation jusqu'au point de fusion.

Les déterminations faites au-dessus de la température d'ébullition du liquide saturé exigent l'emploi d'un dispositif spécial. L'eau et le sel sur lequel on expérimente sont placés dans l'une des branches d'un fort tube en verre courbé en A renversé, que l'on ferme ensuite à la lampe à son extrémité libre. Les proportions relatives du sel et du dissolvant sont entre elles comme a et $100 - a$; a allant en croissant de 0 à 100 représente le poids de l'eau.

Le système est suspendu dans un bain d'huile dans la position d'un A renversé et porté à une température connue. Lorsque l'équilibre est établi, on incline avec précaution le tube de manière à décanter et à faire couler la solution saturée dans la branche vide. On peut alors retirer le tube du bain, le laisser refroidir et doser les quantités de sel et d'eau qui formaient le liquide décanté à la température T .

C'est du reste ainsi que l'on procède pour des températures inférieures au point d'ébullition du liquide saturé; seulement l'opération, pouvant s'effectuer à la pression atmosphérique, est plus aisée à conduire; il suffit de bien veiller à la mesure de la température et à la réalisation de la saturation complète.

Pour la plupart des sels la solubilité augmente avec la température, plus ou moins vite selon la nature du sel.

Les exceptions à cette règle trouvent leur explication dans l'état d'hydratation du sel, qui est variable avec la température.

Si le sulfate de soude présente une solubilité qui va d'abord en s'élevant très rapidement de 0° à 33° , c'est qu'entre ces limites c'est le sulfate à 10 molécules d'eau de cristallisation ($\text{SO}^{\circ}\text{Na}^{\circ} \cdot 10 \text{H}^{\circ}\text{O}$) qui se dissout et que le point de fusion de cet hydrate est dans le voisinage de 33° .

A partir de 33° la solubilité diminue; il y a un point de rebroussement très marqué, car alors le sel commence à se déshydrater, et il se sépare du sulfate anhydre.

INFLUENCE RÉCIPROQUE QU'EXERCENT LES SELS SUR LEURS SOLUBILITÉS.

Cette question a donné lieu à un grand nombre de recherches. On s'est demandé dans quel sens devait agir la présence d'un sel donné sur la solubilité d'un autre.

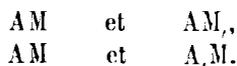
Lorsque les sels sont distincts par leurs deux parties constitutives (métal et radical acide), tels que

A . M et A , . M , .

nous verrons qu'il peut se produire, même sans qu'il y ait précipitation, un échange partiel des métaux.

La solution ne renferme donc plus, dès qu'elle est formée, les deux sels AM et $A, M,$, mais quatre sels : outre les deux premiers, les sels $AM,$ et A, M résultant de l'échange partiel. Le problème se complique donc d'une réaction chimique.

En laissant de côté ce cas, on peut étudier au point de vue de la solubilité ceux où un semblable échange ne peut s'effectuer, comme cela arrive lorsque les deux sels dissous ont une partie commune (métal ou radical acide) ; tels sont les couples

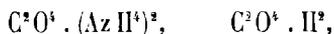


On a fait sur ce point de nombreuses recherches sans arriver à des relations simples.

M. Engel, qui s'est beaucoup occupé de cette question, conclut de ses déterminations multiples qu'il est difficile de poser des règles générales en ce qui touche l'influence d'un composé sur la solubilité d'un autre.

Nernst pense que la faute en est à ce que jusqu'à présent on n'a expérimenté qu'avec des sels très solubles et des solutions très concentrées. On a pu cependant reconnaître que dans ces cas la solubilité d'un sel diminue généralement par l'addition d'un autre sel ayant une partie commune avec le premier.

Une solution saturée d'oxalate neutre d'ammonium additionnée d'un peu d'acide oxalique (oxalate neutre d'hydrogène),



donne un précipité de sel neutre.

La solubilité des chlorures de potassium, de sodium, de lithium, d'ammonium diminue beaucoup après addition d'acide chlorhydrique,



Il n'existe que très peu de chlorures ($Cl^2 Hg$, $Cl^2 Cu^2$) qui sont plus solubles dans l'acide chlorhydrique que dans l'eau ; mais dans ces cas on a pu démontrer qu'il y a action chimique.

Les expériences de Nernst sur l'influence qu'exerce l'acétate de sodium sur la solubilité de l'acétate d'argent établissent nettement une diminution de solubilité.

Le tableau ci-dessous exprime la solubilité de l'acétate d'argent en

fractions de gramme-molécule par litre lorsqu'on vient à ajouter à la liqueur des fractions de gramme-molécule d'acétate de sodium ou d'azotate d'argent exprimées par les nombres des colonnes *b* des séries I et II.

50 centimètres cubes de solution saturée d'acétate d'argent sont additionnés de 1, 2, 4 centimètres cubes de solutions trois fois normales d'acétate de sodium (série I) et d'azotate d'argent (série II). Le mélange est abandonné à lui-même pendant quinze jours à la température de 16°. On dose ensuite l'argent resté dans le liquide.

SÉRIE I

<i>a.</i> Acétate d'argent contenu dans 1 litre de solution exprimé en fractions de gramme-molécule.	<i>b.</i> Acétate de sodium ajouté dans 1 litre de solution exprimé en fractions de gramme-molécule.
0,0605	0
0,0592	0,061
0,0280	0,119
0,0208	0,250

SÉRIE II

<i>a.</i> Acétate d'argent.	<i>b.</i> Azotate d'argent.
0,0605	0
0,0417	0,061
0,0341	0,119
0,0195	0,250

On voit que l'abaissement de la solubilité de l'acétate d'argent est à peu près le même dans les deux séries.

ABAISSEMENT DU POINT DE CONGÉLATION DES SOLUTIONS SALINES. CRYOSCOPIE.

Les physiciens du siècle dernier savaient déjà que l'eau tenant en dissolution une matière saline quelconque se congèle à une température plus basse que l'eau pure. Un savant anglais, Blagden, avait reconnu dès 1788 que, dans beaucoup de cas, l'abaissement du point de congélation de l'eau due à cette cause est proportionnel à la quantité de matière dissoute.

Rudorff fit remarquer plus tard que les exceptions à la loi de Blagden peuvent s'expliquer naturellement par l'état de la dissolution, qui renferme le sel tantôt à l'état anhydre, tantôt à l'état hydraté. Dans ce dernier cas, ce n'est pas le poids du sel anhydre entré en dissolution dont il faut tenir compte, mais le poids de l'hydrate qui a pris naissance au sein de la solution. En faisant intervenir cette considération, les anomalies disparaissent.

Vers 1871-1872, M. de Coppet observait que l'abaissement de la tem-

pérature de congélation des solutions salines aqueuses contenant, pour la même quantité d'eau, des doses de sels proportionnelles à leurs poids moléculaires est le même pour les substances salines de même constitution, telles que chlorures, bromures, iodures, azotates.

La question fut reprise en 1878 par M. Raoult. Ce savant distingué l'a considérablement élargie, en étudiant avec soin et au moyen d'un dispositif spécial les abaissements du point de congélation de l'eau provoqués, non seulement par les sels métalliques, mais encore par une foule de substances diverses, tant minérales qu'organiques.

Il a de plus remplacé dans ses recherches l'eau par d'autres dissolvants liquides et congelables, tels que la benzine, l'acide acétique, l'acide formique, la nitrobenzine, le bromure d'éthylène, le thymol, la naphthaline. M. Raoult a eu ainsi le mérite de créer une nouvelle méthode de recherches expérimentales, à laquelle il a donné le nom de *cryoscopie*.

Puisque l'occasion s'en présente, nous traiterons ici le sujet dans toute sa généralité, en raison de son importance, le corps dissous pouvant être un sel métallique ou tout autre corps minéral ou organique, le dissolvant étant de l'eau ou l'un des liquides congelables indiqués plus haut. Nous ferons ressortir également les applications de la méthode cryoscopique.

Les expériences de M. Raoult établissent sans exception la loi suivante : *Tout corps solide, liquide ou gazeux, en se dissolvant dans un composé défini liquide capable de se solidifier, en abaisse le point de solidification.*

Lorsqu'une solution se congèle, la partie solidifiée est formée par le dissolvant pur. La partie restée liquide représente donc une solution plus concentrée que la solution initiale ; aussi, conformément à la loi de Blagden, elle ne pourra se congeler à nouveau qu'à une température plus basse que celle qui a produit le premier effet. On verra donc la température s'abaisser d'une façon continue pendant la durée d'une congélation prolongée jusqu'au bout.

Avec le dissolvant pur, au contraire, la température reste constante pendant toute la durée de la solidification ; la chaleur dégagée pendant le passage de l'état liquide à l'état solide du dissolvant compense les pertes dues au refroidissement.

Il suit de là que la température à laquelle la congélation d'une dissolution *commence* est seule fixe. C'est elle qu'il convient de mesurer.

On arrive à la déterminer avec une précision suffisante en abaissant lentement la température de la solution à quelques dixièmes de degré au-dessous du point réel de congélation. On produit ainsi une légère surfusion du dissolvant. Si à ce moment on ajoute une très minime par-

celle du dissolvant préalablement congelé à part, on détruit aussitôt la surfusion. La congélation commence et se révèle par la formation de lamelles cristallines brillantes, nageant au sein de la solution. En même temps la colonne du thermomètre se relève un peu et se maintient durant quelques minutes au point réel de congélation.

En employant dans l'expérience 120 centimètres cubes de solution et un thermomètre divisé en $1/50^{\text{es}}$ de degré, on arrive à une approximation de $\frac{1}{100}$ de degré.

Voici comment opère M. Raoult (fig. 1) :

On verse environ 120 centimètres cubes de la dissolution à étudier dans un tronçon d'éprouvette A de 4 centimètres de diamètre muni d'un agitateur automatique EB en platine et d'un thermomètre C très sensible, dont le degré est divisé en 50 parties et qui a été soigneusement vérifié.

Le thermomètre est observé au moyen d'un viseur. On soumet le liquide à un refroidissement lent, qui ne doit pas être de plus de 1° en 5 minutes, en agitant continuellement.

Pour atteindre ce but, l'éprouvette en verre repose sur le fond d'un cylindre B en laiton poli, fermé par le bas, d'un diamètre très peu supérieur à celui de l'éprouvette, mais d'une hauteur moindre. La partie supérieure de l'éprouvette fait saillie au dehors et la solution qu'elle renferme est visible sur une hauteur de 1 centimètre environ, pour permettre de saisir la cristallisation partielle du dissolvant, cristallisation qui se révèle par les paillettes nageant dans le liquide continuellement agité. On remplit d'alcool ou d'une solution concentrée de chlorure de calcium l'étroit espace annulaire qui subsiste entre l'éprouvette A et le cylindre B.

L'éprouvette et le cylindre qui l'enveloppe forment un système fixé à demeure sur l'anneau mobile d'un support en fer, anneau sur lequel vient reposer le rebord horizontal terminant la partie supérieure du cylindre.

L'appareil réfrigérant se compose d'une marmite ou d'un vase cylindrique M en tôle ou en zinc, au centre duquel est fixé un autre cylindre vertical de même hauteur et en métal, contenant au fond quelques fragments de chlorure de calcium et dont le diamètre est sensiblement plus grand que celui du cylindre B en laiton du premier système.

L'espace annulaire assez large réservé entre les parois de la marmite et celles du cylindre enveloppant B reçoit le mélange réfrigérant (mélange de glace et de sel). Un tube à robinet fixé à la partie inférieure de cet espace annulaire permet de faire couler l'eau formée par la fusion de la glace.

Ce second système (réfrigérant) repose sur un plateau N susceptible

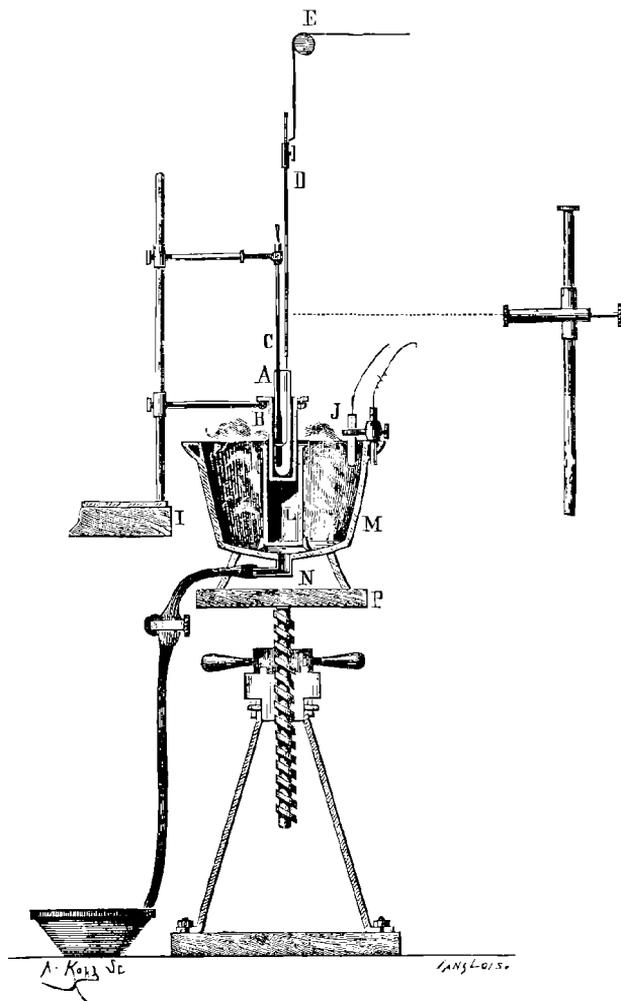


FIG. 1. — Appareil cryoscopique de M. Raoult.

A. Éprouvette en verre contenant la dissolution dont on veut déterminer le point de congélation. — B. Vase cylindrique en cuivre épais, à peine plus large que A et reposant par son bord supérieur sur l'anneau d'un support I. L'intervalle entre A et B est rempli d'une dissolution de chlorure de calcium. — C. Thermomètre fixé au milieu de l'éprouvette A par la pince du support I. — D. Agitateur en platine suspendu à un levier EE, auquel un moteur à poids communique un mouvement d'oscillation de haut en bas. — I. Support fixé à une table massive. — M. Marmite contenant un mélange réfrigérant; elle est munie d'un tuyau de vidange N. — L. Vase vide en cuivre verni, lesté par de la limaille de plomb. — J. Tube à essai renfermant une trace d'un liquide à congeler et un fil de platine pour en prélever des parcelles. — P. Plateau de bois supporté par une vis V et qui monte et descend, sans tourner, lorsqu'on manœuvre l'écrin à manettes. Un arrêt fixé dans la pièce s'engage dans une rainure creusée dans la vis parallèlement à l'axe et l'empêche de tourner.

d'être élevé ou abaissé plus ou moins ; on peut ainsi, en faisant pénétrer à des profondeurs plus ou moins grandes le cylindre en laiton du premier système dans le cylindre du second, augmenter ou diminuer à volonté, et suivant les besoins, la vitesse du refroidissement.

Quelques centimètres cubes du dissolvant pur sont placés avec un fil de platine dans un tube en verre J qui plonge directement dans le mélange réfrigérant afin de permettre à l'opérateur de disposer toujours d'une parcelle du dissolvant solidifié, parcelle qui reste à l'extrémité du fil de platine et que l'on porte avec lui dans la solution examinée, au moment voulu, c'est-à-dire lorsque celle-ci est arrivée à une température inférieure de 2 à 3 dixièmes de degré à celle de la congélation. Cette température a été déterminée approximativement par une expérience préalable.

Aussitôt la congélation commence et la glace apparaît, dans la solution continuellement agitée, sous forme de paillettes brillantes.

Le temps pendant lequel le thermomètre reste stationnaire peut être de 10 minutes et plus si la solution est très étendue ; il peut se réduire à 1/2 minute si la dissolution est concentrée. Quoi qu'il en soit, on a largement le temps de déterminer la température.

Si le corps dissous ne s'est pas combiné au dissolvant et n'a pas subi du reste de modification chimique, l'abaissement C du point de congélation doit être proportionnel au poids P de substance dissoute dans 100 de dissolvant :

$$C = AP.$$

Le coefficient A, appelé *coefficient d'abaissement*, représente l'abaissement pour une solution contenant 1 partie de substance dissoute dans 100 parties de dissolvant :

$$A = \frac{C}{P}.$$

Si, au contraire, le corps dissous s'est combiné à une ou à plusieurs molécules d'eau, ou si sa constitution change avec le degré de concentration, la valeur $\frac{C}{P}$ cesse d'être constante et ne représente plus le coefficient vrai d'abaissement ; on la désigne sous le nom de coefficient d'abaissement *apparent*.

Le coefficient apparent n'en est pas moins une donnée importante, comme nous le verrons plus loin ; c'est du reste la seule qui soit accessible à l'observation directe.

La figure 2 représente les courbes des coefficients d'abaissement apparents d'un assez grand nombre de composés dissous dans l'eau,

pour des abaissements du point de congélation compris entre 0° et 4°.

Pour les tracer, on a pris pour abscisses les abaissements C du point de congélation et pour ordonnées les coefficients d'abaissement

apparent $\frac{C}{P}$.

Connaissant pour une solution donnée l'abaissement C , la courbe permet de déterminer A , et par conséquent de calculer le poids P de substance anhydre que renferme la solution pour 100 de dissolvant.

Lorsque plusieurs corps, sans action chimique les uns sur les autres, sont dissous dans la même quantité de liquide, l'abaissement du point de congélation de la solution est égal à la somme des abaissements que chacun de ces corps produirait isolément, s'il existait seul dans la même quantité de dissolvant. On a donc

$$C = A_1P_1 + A_2P_2 + A_3P_3 + \dots$$

C abaissement observé;

A_1, A_2, A_3, \dots , coefficients d'abaissement apparent;

P_1, P_2, P_3, \dots , quantités des divers corps dissous dans 100 parties d'eau.

L'examen des courbes des coefficients apparents de la figure 2 montre qu'elles sont toutes formées d'une première partie curviligne qui se rapproche rapidement de l'axe des abscisses à mesure que la concentration et l'abaissement du point de congélation augmentent, et d'une seconde partie qui est sensiblement rectiligne. Pour expliquer ce fait, M. Raoult admet que le corps est partiellement décomposé quand les dissolutions sont très étendues et qu'il se reconstitue graduellement quand elles deviennent plus concentrées. A partir d'un certain degré de concentration, le corps dissous cesse d'être décomposé, et alors la ligne des coefficients d'abaissement apparent se confond avec une droite qui, suivant les cas, s'écarte de l'axe des abscisses, lui est parallèle ou s'en rapproche.

Il est en effet facile de prouver que, dans les limites où la constitution du corps dissous est indépendante de la concentration, la courbe des coefficients d'abaissement apparent doit être une droite.

Soit P le poids d'un corps anhydre dissous dans 100 grammes d'eau. Admettons qu'il se combine d'abord au poids p d'eau pour former un hydrate défini et que cet hydrate se dissolve ensuite.

Le poids de l'hydrate dissous est $P + p$, celui de l'eau dissolvante est $100 - p$. $\frac{(P + p) 100}{100 - p}$ représente le poids d'hydrate dissous dans 100 grammes d'eau.

Soit C l'abaissement; l'abaissement K produit par 1 gramme d'hydrate dissous dans 100 grammes d'eau est

$$(1) \quad \frac{C}{\frac{(P + p) 100}{100 - p}} = K.$$

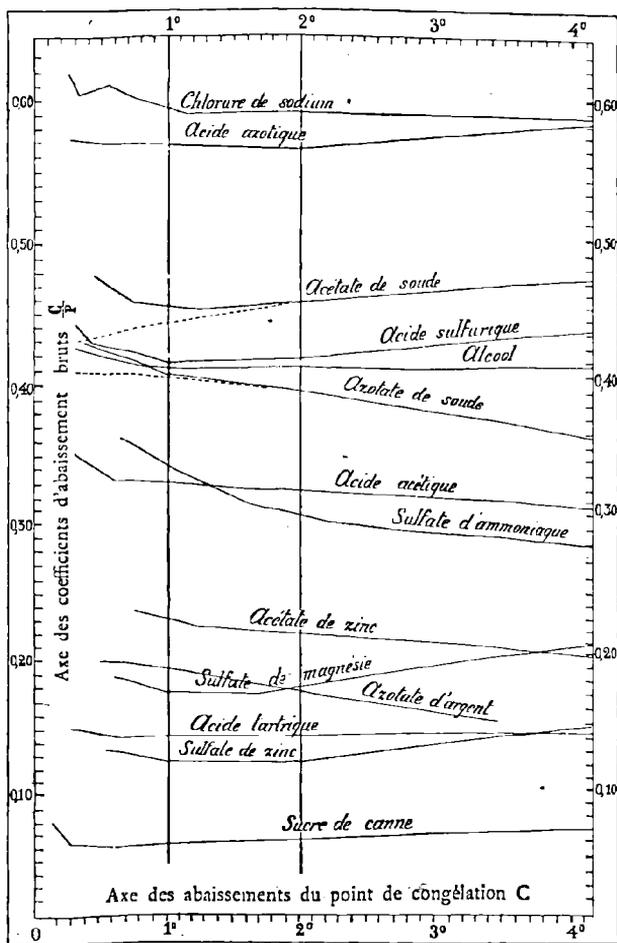


FIG. 2. — Courbes des coefficients d'abaissement du point de congélation des corps dissous.

D'après la loi de Blagden, K est constant. On tire de l'équation (1)

$$\frac{C}{P} = \frac{p}{100 \cdot P} \times C + K \left(\frac{p}{P} + 1 \right).$$

C'est l'équation d'une droite s'écartant de l'axe des abscisses comme

le montre la courbe de l'acétate de sodium pour des valeurs de C comprises entre $C = 2^{\circ}$ et $C = 4^{\circ}$ ou $> 4^{\circ}$.

Si le corps existe dans les mêmes conditions à l'état anhydre, $\frac{p}{P} = 0$, et l'on a

$$K = \frac{C}{P},$$

qui est l'équation d'une droite parallèle à l'axe des abscisses. C'est ce qui arrive pour le chlorure de sodium entre $C = 2^{\circ}$ et $C \geq 4^{\circ}$.

Si, enfin, les molécules dissoutes se soudent deux à deux en nombre proportionnel à l'abaissement C , soit q le poids de la matière non condensée, r son coefficient d'abaissement, q' le poids de la matière condensée, r' son coefficient d'abaissement; on a

$$(1) \quad P = q + q'.$$

Les abaissements partiels produits isolément par q et q' sont qr et $q'r'$, d'où

$$(2) \quad C = qr + q'r'.$$

Nous avons de plus admis que la fraction $\frac{q'}{P}$ de la matière dissoute est proportionnelle à l'abaissement C . On a

$$(3) \quad \frac{q'}{P} = Q \times C,$$

Q étant une constante. En éliminant q et q' entre les équations (1), (2), (3), on trouve

$$\frac{C}{P} = -Q(r - r')C + r,$$

qui représente l'équation d'une droite se dirigeant vers l'axe des abscisses. C'est ce qui arrive pour l'azotate de sodium entre $C = 2^{\circ}$ et $C \geq 4^{\circ}$.

En prolongeant pour chaque courbe la partie rectiligne jusqu'à sa rencontre avec l'axe des ordonnées, l'ordonnée du point d'intersection ou l'ordonnée à l'origine de la partie rectiligne représente la valeur qu'atteindrait le coefficient d'abaissement apparent si la dissolution devenait infiniment étendue, sans que la constitution du corps dissous soit modifiée d'après une autre loi que dans la partie rectiligne.

M. Raoult donne à cette valeur le nom de coefficient d'abaissement à l'origine et la désigne par la lettre A.

Si C' et C'' sont deux abaissements du point de congélation compris entre C = 2° et C = 4°, si P' et P'' sont les poids correspondants de matière anhydre contenus dans 100 d'eau, on peut calculer A au moyen de l'équation

$$A = \frac{C'' \cdot \frac{C'}{P'} - C' \cdot \frac{C''}{P''}}{C'' - C'}$$

On obtient une valeur assez approchée de A au moyen d'une seule expérience en déterminant $\frac{C}{P}$ (coefficient d'abaissement apparent) dans des conditions telles, que l'abaissement C soit voisin de 1°. La différence entre $\frac{C}{P}$ et A ne dépasse guère $\frac{1}{20}$.

Le produit de l'abaissement à l'origine A par le poids moléculaire M du corps dissous anhydre représente l'abaissement moléculaire réel de la substance dissoute, c'est-à-dire l'abaissement que produirait une seule molécule de cette substance si elle était dissoute dans 100 d'eau et dans le même état que dans la partie rectiligne de la courbe.

En désignant cet abaissement moléculaire réel par T, on a

$$T = A \times M.$$

Le produit $\frac{C}{P} \times M$ du coefficient d'abaissement apparent par le poids moléculaire M du corps dissous anhydre constitue son abaissement moléculaire apparent pour un abaissement C du point de congélation. Les courbes de ces abaissements moléculaires apparents sont semblables à celles des coefficients d'abaissement apparent.

Nous avons déjà dit plus haut que M. Coppet a montré que pour les sels de même constitution dissous dans l'eau l'abaissement moléculaire réel est à peu près constant.

Les expériences de M. Raoult ont de plus établi que, dans un même dissolvant, les abaissements moléculaires des différents corps se groupent autour d'un nombre très limité de valeurs.

Pour l'eau employée comme dissolvant on peut former trois groupes :

Pour le premier, comprenant toutes les matières organiques, excepté les ammoniums, les acides faibles et les bases faibles, les valeurs de T sont toutes très voisines de 19.

Pour le second, comprenant tous les sels des métaux monovalents à

acides monobasiques, ayant une base forte ou un acide fort, les valeurs de T se rapprochent de 35.

Dans le troisième groupe, l'abaissement moléculaire réel T se rapproche de 45. Il comprend les sels des métaux diatomiques à acides monobasiques.

Des résultats obtenus M. Raoult a déduit la loi générale suivante : *L'abaissement moléculaire réel d'un sel à acide fort monobasique ou bibasique est égal à la somme des abaissements moléculaires partiels des radicaux métalliques et des radicaux acides dont il est formé.*

L'abaissement moléculaire serait donc une propriété additive, comme l'est, nous le verrons plus loin, la conductibilité électrique.

Voici comment on peut calculer ces abaissements moléculaires partiels des radicaux.

On compare les résultats obtenus avec diverses séries de sels dans lesquels on fait varier successivement le métal et le radical acide. L'expérience montre que, si dans un chlorure et dans un nitrate on remplace K par son équivalent $\frac{\text{Mg}}{2}$, l'abaissement moléculaire diminue de 10,5 dans les deux cas.

D'autre part, si dans un sel du même métal on remplace, par exemple, Cl par son équivalent $\frac{\text{SO}^4}{2}$, l'abaissement moléculaire baisse de 14 unités.

En admettant, ce qui est très probable, qu'il y a un rapport constant entre les abaissements partiels des radicaux électropositifs et électronégatifs de même valence, on a

$$\frac{\text{Abaissement de K}}{\text{Abaissement de Cl}} = \frac{\text{Abaissement de Mg}}{\text{Abaissement de SO}^4}$$

$$(1) \quad \frac{\text{Abaissement de Mg}}{\text{Abaissement de SO}^4} = \frac{\text{Abaissement de K} - \text{Abaissement } \frac{\text{Mg}}{2}}{\text{Abaissement de Cl} - \text{Abaissement de } \frac{\text{SO}^4}{2}} = \frac{10,5}{14}$$

Or abaissement de $\text{SO}^4\text{Mg} = 19$ ou

$$(2) \quad \text{Abaissement de Mg} + \text{Abaissement de SO}^4 = 19.$$

De (1) et (2) on tire

$$\begin{aligned} \text{Abaissement de Mg} &= 8,1, \\ \text{Abaissement de SO}^4 &= 10,9. \end{aligned}$$

On trouve de la même façon

$$(1') \quad \frac{\text{Abaissement de Na}}{\text{Abaissement de Cl}} = \frac{10,5}{14},$$

(2°) Abaissement Na + Abaissement de Cl = Abaissement de Cl Na = 35.
 Abaissement de Na = 15,
 Abaissement de Cl = 20.

On arrive ainsi aux valeurs suivantes pour les abaissements partiels A_p des radicaux.

Radicaux acides monovalents (Cl, Br, OH, AzO ³)	20
Radicaux acides bivalents (SO ⁴ , CrO ⁴)	11
Radicaux métalliques monovalents (H, K, Na, AzH ⁴)	15
Radicaux métalliques bi- ou polyvalents (Ba, Mg, Al ³)	8

Il est à remarquer que les radicaux monovalents acides ou métalliques ont un abaissement moléculaire double de celui des radicaux de même genre bivalents.

Si l'on calcule, au moyen de ces valeurs et de la règle précédente, les abaissements moléculaires réels des sels, on arrive à des nombres très voisins de ceux que donne l'expérience :

	ABAISSEMENTS MOLÉCULAIRES RÉELS	
	Calculés.	Observés.
K. OH	15 + 20	34,1
H. Cl	15 + 20	35,6
Na. Cl	15 + 20	34,4
Ba. Cl ²	8 + 2 × 20	44,8
H. AzO ³	15 + 20	34,5
Na. AzO ³	15 + 20	34,6
Sr : (AzO ³) ²	8 + 2 × 20	44,2
K ² . CrO ⁴	2 × 15 + 11	39,5
Mg. CrO ⁴	2 × 8 + 11	19,5

La vérification n'a plus lieu lorsqu'il s'agit de sels dont l'acide et la base sont tous les deux faibles; il en est de même pour les acides faibles et les bases faibles. Dans ces cas les abaissements moléculaires sont notablement plus petits que ceux que l'on calcule d'après la règle précédente.

EXEMPLES : Acétate d'alumine, acétate de sesquioxyde de fer, acétate de plomb, acide acétique.

Avec la benzine pure employée comme dissolvant, les phénomènes sont plus simples qu'avec l'eau.

La forme générale des courbes des coefficients d'abaissement apparents est celle d'une droite s'inclinant légèrement vers l'axe des x . Dans le voisinage de l'axe des ordonnées elles ne subissent qu'exceptionnellement un relèvement, peu marqué du reste.

Les abaissements moléculaires réels des dissolutions benziniques sont tous très voisins des deux nombres 49 et 25.

Le nombre 49 correspond aux chlorures des métalloïdes, aux com-

posés organo-métalliques, aux phénols, aux alcools, aux composés organiques non hydroxylés.

Le nombre 25 correspond à tous les acides.

Avec l'acide acétique cristallisable employé comme dissolvant les courbes des coefficients apparents se confondent sensiblement avec des droites.

Les composés dissous dans l'acide acétique y produisent presque tous un abaissement moléculaire voisin de 39; telles sont les substances organiques, les acides minéraux faibles, l'eau, les acétates, les chlorures anhydres.

Pour l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acétate de magnésium, l'abaissement moléculaire est égal à $19 = \frac{39}{2}$.

En général, dans tous les dissolvants autres que l'eau, les abaissements moléculaires des corps en dissolutions étendues se rapprochent de deux valeurs moyennes, variables avec la nature du dissolvant, qui sont entre elles dans le rapport de 2 à 1. Le plus grand des deux abaissements peut être considéré comme normal, car il se présente beaucoup plus souvent que l'autre.

Le tableau suivant donne les abaissements moléculaires normaux correspondant à différents dissolvants :

Nom du dissolvant.	Point de congélation du dissolvant.	$\frac{C}{P} \times M = T.$
Eau (pour substances organiques)	0 ^o ,0	18,5
Acide formique C ¹ H ² O ²	8 ^o ,5	29,0
Acide acétique C ² H ⁴ O ²	16 ^o ,7	39,0
Benzine C ⁶ H ⁶	5 ^o ,0	49,0
Thymol	50 ^o ,0	92,0
Nitrobenzine C ⁶ H ⁵ .AzO ²	5 ^o ,2	73,0
Bromure d'éthylène C ² H ⁴ Br ²	8 ^o ,0	119,0
Naphtaline C ¹⁰ H ⁸	80 ^o ,1	74,0
Perbromure d'étain	26 ^o ,7	251,6

[M = poids moléculaire; P = poids dissous dans 100 grammes de dissolvant; C abaissement du point de congélation de la solution étendue; $\frac{C}{P} \times M$ abaissement moléculaire approximatif et normal.]

Si l'on divise l'abaissement moléculaire normal par le poids moléculaire du dissolvant, on obtient l'abaissement normal (maximum) produit par 1 molécule du composé dissoute dans 100 molécules du dissolvant.

Pour tous les dissolvants organiques étudiés, ce quotient est sensiblement le même et compris entre 0,60 et 0,65; on peut en conclure que, si l'on dissout 1 molécule d'une substance quelconque dans 100 molécules d'un dissolvant quelconque de nature organique, on détermine un abaissement du point de congélation égal à 0,62.

M. Raoult a appliqué la méthode cryoscopique à la détermination des poids moléculaires.

On a en effet

$$T = A \times M,$$

d'où

$$M = \frac{T}{A}.$$

A est fourni par l'expérience cryoscopique; T est une quantité commune à des groupes de corps nombreux et bien définis et peut être considéré comme connu.

Pour l'eau dissoute dans l'acide acétique on trouve expérimentalement pour A (ordonnée à l'origine de la partie rectiligne de la courbe des coefficients d'abaissement apparents) la valeur 2,12. Avec l'acide acétique T = 59. On a donc

$$M = \frac{59}{2,12} = 18,5.$$

Avec l'eau comme dissolvant on a pour les matières organiques

$$M = \frac{19}{A};$$

avec la benzine,

$$M = \frac{49}{A}.$$

La cryoscopie peut aussi servir à fixer la valence d'un métal.

Si l'on désigne par E le poids d'un azotate métallique renfermant 1 équivalent d'acide, on a pour l'eau comme dissolvant :

$$\frac{C}{P} \times E = 55 \quad \text{pour les métaux monovalents,}$$

$$\frac{C}{P} \times E = 22,5 \quad \text{pour les métaux bivalents,}$$

$$\frac{C}{P} \times E < 22,5 \quad \text{pour les métaux polyvalents.}$$

Il suffit donc de déterminer pour l'azotate du métal étudié le coefficient d'abaissement à l'origine $\frac{C}{P}$ et de multiplier le nombre trouvé par l'équivalent du sel pour décider la question.

Si l'on désigne par E, le poids d'un sel neutre alcalin renfermant 1 équivalent de métal monovalent, on a :

$$\begin{aligned} \frac{C}{P} \times E, &= 55 && \text{si l'acide est monobasique,} \\ \frac{C}{P} \times E, &= 20 && \text{si l'acide est bibasique,} \\ \frac{C}{P} \times E, &= 15 && \text{si l'acide est tri- ou tétrabasique.} \end{aligned}$$

PRESSION OSMOTIQUE DES SOLUTIONS.

Qu'entend-on par *pression osmotique*? Cette donnée, introduite dans la science depuis assez longtemps, a servi à Van 't Hoff de point d'appui pour établir une théorie physico-mathématique de la solution. Il importe donc de donner la définition exacte du terme.

Considérons un vase clos, entièrement rempli d'une solution aqueuse d'un corps solide. Supposons que les parois du vase soient perméables pour l'eau, mais imperméables pour les molécules du corps dissous. Dans les cas où ces conditions ont pu être remplies, on constate que l'eau pénètre du dehors dans l'intérieur du vase à parois semi-perméables jusqu'à une certaine limite déterminée par la pression qui se développe contre les parois internes du vase. La pression intérieure limite qui s'établit ainsi a reçu le nom de *pression osmotique*.

L'équilibre précédent peut être établi d'une autre manière. Il suffit de munir le vase d'une tubulure fermée par un piston mobile sur lequel on exerce la pression osmotique qui règle l'équilibre. Avec ce dernier dispositif on peut à volonté modifier la concentration de la solution, en augmentant ou en diminuant la pression exercée de dehors en dedans sur le piston. Vient-on à diminuer la pression extérieure, il pénètre de l'eau du dehors dans l'intérieur du vase, à travers la paroi semi-perméable. Si au contraire on augmente la pression sur le piston au delà de la limite, il sort de l'eau jusqu'à rétablissement de la pression osmotique limite. Dans ce dernier cas le liquide se concentre.

Pfeffers a pu réaliser en pratique les conditions énoncées plus haut en opérant avec des solutions de sucre de canne et en utilisant comme vase à parois semi-perméables un vase poreux de pile préparé d'une façon spéciale.

A cet effet, le vase est d'abord complètement imbibé d'eau, afin de chasser l'air. On le remplit ensuite d'une solution de cyanure jaune et on l'enveloppe extérieurement d'une solution de sulfate de cuivre, en le plongeant dans une semblable solution.

Les deux sels traversent en sens inverse et par diffusion moléculaire les parois poreuses du vase et se rencontrent à peu près à mi-épaisseur de la paroi.

Ils y forment le précipité bien connu de ferrocyanure de cuivre qui constitue une mince membrane possédant la propriété d'être perméable pour l'eau et imperméable pour le sucre.

Un vase ainsi préparé, et soigneusement lavé pour enlever les sels solubles dont il est imprégné, offre au milieu de sa cassure une ligne rouge-brun, très mince, représentant la section de la paroi active. Cette membrane doit être absolument continue, sans solution de continuité quelque petite qu'elle soit. Aussi la réussite de semblables vases est-elle très difficile à réaliser.

Le vase étant rempli d'une solution de sucre à 1 pour 100 est fermé au moyen d'un bouchon muni d'un manomètre, puis plongé dans l'eau pure.

La pression osmotique s'établit peu à peu par suite de l'introduction de l'eau et se mesure au moyen du manomètre, lorsque l'équilibre est atteint.

Avec la solution de sucre à 1 pour 100 et à 6°,8 de température, elle a été trouvée égale à 1/15 d'atmosphère, soit 50^{mm},5 de mercure.

D'après les expériences du même auteur, les pressions osmotiques de solutions de sucre à divers degrés de concentration et prises à la même température seraient proportionnelles aux concentrations. C étant la concentration ou la quantité de sucre pour 100 de solution, P la pression osmotique en dixièmes de millimètre de mercure, on a trouvé, pour des températures comprises entre 15 et 16 degrés :

	C	P	$\frac{P}{C}$
(1)	1 pour 100.	505	505
(2)	2 pour 100.	1016	508
(3)	2,74 pour 100.	1518	554
(4)	4 pour 100.	2082	521
(5)	6 pour 100	3075	513

On peut donc poser $P = C \times K$, K étant une constante.

De Vries est arrivé à des conclusions analogues en expérimentant avec des solutions de sucre, de salpêtre, de sulfate de potasse.

Au lieu d'employer les vases de Pfeffers, il a comparé les pressions osmotiques de ces solutions à celle du contenu protoplasmique d'une cellule végétale donnée, telle que celles du *Tradescantia discolor* ou du *Begonia manicata*.

Si le liquide intracellulaire et protoplasmique de la cellule immergée dans la solution se contracte, c'est qu'il se comporte vis-à-vis de la

solution comme l'eau vis-à-vis de l'eau sucrée dans l'expérience de Pfeffers. On diminue dans ce cas la concentration de la solution jusqu'à ce que l'effet produit sur la cellule soit nul.

On peut admettre que des solutions de divers corps amenées à des concentrations telles, qu'elles ne contractent plus la cellule végétale immergée, possèdent la même tension osmotique. C'est en procédant ainsi que de Vries a préparé avec le sucre, le salpêtre et le sulfate de potasse trois solutions isotoniques (de même pression osmotique). En remplaçant les cellules d'une plante donnée par celles d'une autre, on peut former une nouvelle série isotonique des trois corps.

Les nombres inscrits dans les colonnes verticales du tableau suivant expriment en fractions de gramme-molécule par litre la concentration des solutions isotoniques pour 4 séries distinctes :

	Salpêtre.	Sucre.	Sulfate de potasse.
1 ^{re} Série.	0, 12	»	0,09
2 ^e Série.	0, 15	0,2	0,10
3 ^e Série.	0,195	0,3	0,15
4 ^e Série.	0, 26	0,4	—

En appliquant la loi de la proportionnalité des pressions osmotiques aux concentrations, on trouve qu'il y aura équivalence de pressions entre des solutions de salpêtre, de sucre, de sulfate de potassium, toutes les fois que celles-ci renfermeront respectivement par litre : 1 molécule, 1,64 molécule et 0,77 de molécule.

Les expériences de Pfeffers établissent que la pression osmotique est non seulement proportionnelle à la concentration, c'est-à-dire au nombre de molécules contenues dans l'unité de volume de la solution, mais qu'elle dépend aussi de la température et augmente avec celle-ci.

Dans les séries de de Vries l'isotonie persiste pour des changements égaux de température.

Donders et Hamburger, ayant remplacé les cellules végétales par des globules sanguins, ont constaté également que des solutions de salpêtre, de sucre et de sel marin qui sont isotoniques à zéro le restent à 34°.

D'un autre côté, Soret a montré que, dans une solution dont les diverses tranches sont inégalement chaudes, c'est la partie la plus chaude qui présente la concentration la plus faible, comme cela arrive pour les gaz.

L'équilibre est très long à s'établir; mais, une fois qu'il est réalisé, on peut admettre que les diverses couches sont isotoniques, c'est-à-dire à la même pression osmotique.

La pression osmotique variant proportionnellement à la concentration

(loi de Mariotte appliquée aux solutions) et proportionnellement à la température absolue T (loi de Gay-Lussac appliquée aux solutions), le produit $C \times T$ (C concentration, T température absolue) doit être le même pour toutes les couches lorsque l'équilibre est établi.

En étudiant à ce point de vue une solution de sulfate de cuivre placée dans un vase cylindrique élevé, dont la partie supérieure est enveloppée d'un manchon contenant de l'eau que l'on maintient à une température constante, supérieure à la température ambiante, on forme au bout d'un certain temps une colonne à couches inégalement chaudes. La mesure des concentrations a donné, au bout d'un temps suffisamment long, les résultats suivants :

	Température.	Concentration.
N° 1 Couche inférieure. . . .	20°	17,332 pour 100
N° 2 Couche supérieure. . . .	80°	14,05 —

Le calcul avec la formule $C \times T = \text{constante}$ conduit à la concentration 14,3 pour 100 pour la température absolue $273 + 80$, celle qui correspond à la température absolue $273 + 20$ étant 17,332.

Van 't Hoff a cherché à édifier, sur des considérations fondées sur la pression osmotique, une théorie physico-mathématique des solutions. Il a été suivi dans cette voie par divers savants distingués : Arrhenius, Nernst, Ostwald. Cette théorie, qui est présentée sous le nom de Théorie moderne des solutions, mérite de fixer un moment notre attention. Van 't Hoff assimile la pression osmotique qui se développe dans le vase clos à parois semi-perméables, dont il a été question plus haut, à la pression qu'un gaz exerce contre les parois internes du vase qui le renferme. Comme dans ce dernier cas, la pression osmotique serait la conséquence du choc des molécules du corps dissous contre les parois semi-perméables. Le dissolvant, qui peut passer librement à travers ces parois, ne joue aucun rôle dans le développement de cette pression. La proportionnalité entre la pression osmotique et la concentration, ou le nombre de molécules contenues dans l'unité de volume de la solution, devient ainsi une conséquence nécessaire. Le dissolvant fonctionne dans la solution comme les espaces intra-moléculaires dans un gaz. En d'autres termes, on peut transporter la loi de Mariotte des gaz aux solutions, avec toutes ses conséquences, en remplaçant la tension ou force élastique des gaz par la pression osmotique. Il en est de même pour la loi de Gay-Lussac.

Il suit de là que l'équation générale

$$P \times V = R \times T,$$

dans laquelle P serait la pression osmotique, V le volume, T la température absolue, est applicable aux solutions, pourvu que celles-ci soient assez étendues pour que les molécules dissoutes n'exercent pas les unes sur les autres d'action appréciable.

On établit de plus facilement, en s'appuyant sur la même hypothèse, que des volumes égaux de diverses solutions, prises à la même température et à la même pression osmotique, renferment le même nombre de molécules. C'est la loi d'Avogadro.

Enfin on peut démontrer que le nombre des molécules contenues dans une solution à t° et à une pression osmotique p est égal à celui que renfermerait le même volume du corps dissous, si celui-ci était amené à l'état de vapeur (sans dissolvant) à la température de t° et à la tension p .

En représentant le poids du corps en kilogramme-molécules, la valeur de R dans l'équation

$$P \times V = R \times T$$

devient constante pour tous les gaz. En effet, si nous conservons P et T constants (0° et 760^{mm}), on sait que le volume V occupé par une kilomolécule est le même pour tous les gaz (loi d'Avogadro).

Pour l'hydrogène, le volume occupé par une kilomolécule est $\frac{2}{0,08956}$ (0,08956 poids d'un litre d'hydrogène, 2 poids moléculaire de H); à 0° , $T = 273^\circ$, et à 766^{mm} de mercure P exprimé en kilogrammes par mètre carré est égal à 1033. On a donc

$$R = 845,05,$$

et en général, pour tous les gaz,

$$P \times V = 845,05 \times T,$$

V étant le volume d'une kilomolécule.

Cette formule est vérifiée pour les pressions osmotiques déterminées par Pfeffers pour le sucre.

En opérant avec des solutions de saccharose à 1 pour 100, contenant 1 gramme de sucre pour 100^{cc},6 de solution, Pfeffers a mesuré les pressions osmotiques correspondant aux températures de $6^\circ,8$, $14^\circ,2$, 32° .

Ces pressions, évaluées en fractions d'atmosphère sont respectivement :

Pour	$6^\circ,8$,	$14^\circ,2$,	32° ,
égales à	$0^\circ,664$,	$0^\circ,671$,	$0^\circ,716$.

On peut calculer la force élastique de l'hydrogène lorsque celui-ci contient dans l'unité de volume le même nombre de molécules que la solution de sucre à 1 pour 100, c'est-à-dire $\frac{2^{\text{gr}}}{342}$ pour 100^{cc},6 (342 est le poids moléculaire du sucre).

A 1 atmosphère et à 0°, 1000^{cc} d'hydrogène pèsent 0,08956. A la concentration de $\frac{2^{\text{gr}}}{342}$ pour 100^{cc},6, un litre de gaz renferme 0^{gr},0581.

La pression à 0° est donc de 0,649 d'atmosphère. Cette pression, ramenée aux températures

$$6^{\circ},8, \quad 14^{\circ},2, \quad 52^{\circ},$$

au moyen de la formule $0,649 (1 + 0,00567 t)$, devient respectivement

$$0,665, \quad 0,682, \quad 0,725.$$

L'accord est donc satisfaisant. Malheureusement il n'a pu être vérifié que dans un seul cas, ce qui n'établit pas sans restriction la généralité du fait.

Il est de plus difficile d'admettre, comme l'a fait Van 't Hoff, que dans l'expérience de Pfeffers l'eau ne joue aucun rôle dans la production de la pression osmotique et que celle-ci est uniquement due au choc des molécules de sucre contre la paroi semi-perméable. C'est bien plutôt le contraire qui peut être vrai.

La membrane étant perméable pour l'eau, il résulte que l'attraction qu'exerce le sucre sur l'eau ne permet pas un passage de l'eau de la solution sucrée à l'eau pure aussi rapide que le passage inverse de l'eau pure à la solution sucrée. Il se produit donc une pléthore aqueuse dans le vase semi-perméable : de là le développement de la pression, qui atteindra une valeur maximum telle, que les deux vitesses de passage deviendront égales : d'où résulte l'équilibre.

Nous ne pouvons que nous associer aux critiques publiées par M. E. Mayer sur les idées de M. Van 't Hoff relatives à la cause de la pression osmotique. Il n'en reste pas moins vrai que cette pression représente un phénomène proportionnel au nombre de molécules du corps dissous, la différence des vitesses de passage de l'eau à travers la membrane semi-perméable, dans les deux sens, dépendant de l'action exercée par le corps dissous sur le dissolvant, action qui est certainement en raison directe du nombre des molécules du corps dissous dans l'unité de volume.

Cette proportionnalité, établie du reste par l'expérience, est la base de

la théorie de Van 't Hoff. Nous pouvons donc suivre ce savant distingué dans ses déductions, tout en différant d'opinion sur la cause déterminante de la pression osmotique.

L'identité de lois établies par M. Van 't Hoff entre les gaz et les solutions, si l'on remplace pour ces dernières la tension par la pression osmotique, permet d'aborder la théorie des solutions sans se prononcer sur la nature des forces qui entrent en jeu.

On peut, par exemple, calculer le travail effectué pendant le transport d'une gramme-molécule d'un corps solide dans une solution saturée.

Supposons un cylindre au fond duquel se trouve le corps solide, en contact avec la solution saturée. Celle-ci est recouverte d'un piston semi-perméable au-dessus duquel se trouve de l'eau pure.

Soit p la pression osmotique, v le volume exprimé en litres de la solution saturée contenant 1 gramme-molécule du corps solide.

Pour faire passer en solution 1 gramme-molécule du corps solide, il faut soulever le piston de manière à augmenter le volume de la solution de $v - v'$. Le travail effectué est égal à $p(v - v')$.

Avec des solutions étendues (en employant des corps peu solubles) v' est très petit par rapport à v et le travail se réduit à $p \times v$.

En changeant de dissolvant, le travail est $p' \times v'$. Si π est la tension et V le volume à l'état de vapeur saturée de 1 gramme-molécule du corps, $\pi \times V$ représente le travail à effectuer pour transformer 1 gramme-molécule en vapeur saturée.

p , p' , π sont des grandeurs analogues, π est la pression osmotique vis-à-vis du vide, p est la pression osmotique vis-à-vis d'un dissolvant tel que l'eau.

En appliquant la loi de Mariotte, on a

$$pv = p'v' = \pi V = P.$$

P est la pression de 1 gramme-molécule dissoute ou vaporisée dans l'espace de 1 litre. A 0° cette pression serait de 22,34 atmosphères.

En effet, 0^{gr},089 d'hydrogène occupent 1 litre à 0° et à 1 atmosphère. La pression exercée à 0° par 2 grammes d'hydrogène (1 gramme-molécule d'hydrogène) dans 1 litre est $\frac{2}{0,089} = 22,47$.

Ainsi les travaux effectués en dissolvant à saturation 1 gramme-molécule d'une substance dans divers dissolvants, à la même température, sont indépendants de la nature du corps et de celle du dissolvant. Cette proposition cesse d'être vraie lorsque le corps dissous n'a pas en solution la même constitution moléculaire qu'en vapeur; mais ce cas paraît se présenter rarement. En effet, les poids moléculaires déduits

de la méthode cryoscopique se confondent généralement avec ceux que donnent les densités de vapeur.

Jusqu'ici on admettait que, lors de la solution d'un corps, il entre en jeu des forces attractives variables en intensité avec la nature du corps et avec celle du dissolvant.

Si des forces spécifiques agissaient pour produire la saturation, les travaux effectués devraient également varier. Comme il n'en est pas ainsi, on est conduit à supposer ou que ces forces spécifiques n'existent pas, ou qu'elles ne jouent qu'un rôle secondaire. Il est donc peu important, au point de vue de la théorie de la solution, d'être renseigné à leur égard.

La loi de Raoult se rattache également au principe d'Avogadro. Elle signifie, en effet, que les solutions de différents corps dans un même dissolvant renferment à la température de congélation le même nombre de molécules par unité de volume lorsqu'elles présentent le même abaissement du point de congélation.

Cette loi se rattache aisément aux principes de la thermodynamique.

Soit une solution très étendue, de concentration égale à P pour 100, dont l'abaissement du point de congélation est Δ , T étant la température de congélation du dissolvant pur. Soit C la chaleur latente de fusion du dissolvant pour 1 kilogramme.

1° La solution à T° étant contenue dans un vase cylindrique à parois semi-perméables, muni d'un piston et plongé dans le dissolvant, en abaissant convenablement le piston nous enlevons à la solution, dont le volume est supposé très grand, la quantité de dissolvant correspondant à 1 kilomolécule M du corps dissous. La concentration ne sera pas sensiblement modifiée.

Cette quantité de dissolvant X est donnée par la proportion

$$X : M :: 100 : P; X = \frac{100M}{P}.$$

2° On fait congeler à T° la quantité X du dissolvant, ce qui dégage $\frac{100 \cdot M}{P} \times C$ calories.

3° On refroidit de Δ la solution et le dissolvant X solidifié.

4° On mélange la solution refroidie à T° — Δ et la quantité X du dissolvant congelé à T° — Δ et on laisse le dissolvant solide X se liquéfier en présence de la solution, en utilisant les $\frac{100 \cdot M}{P} C$ calories dégagées pendant la deuxième opération.

5° On remonte enfin la température de la quantité Δ .

On a ainsi effectué un cycle pendant lequel les $\frac{100 \cdot M}{P} C$ calories ont été élevées de $T - \Delta$ à T° , ce qui correspond à un travail représenté par

$$\frac{100 \cdot M \cdot C \cdot \Delta}{P \cdot T}$$

Mais $\frac{M\Delta}{P}$ n'est autre chose que l'abaissement moléculaire du point de congélation. Appelons cette grandeur A . On a pour le travail

$$\frac{100 \cdot C \cdot A}{T}$$

D'autre part, ce travail est égal à $2 T$, comme on le démontre facilement. On a donc

$$\frac{100 \cdot C \cdot A}{T} = 2 T$$

et par conséquent

$$A = 0,02 \frac{T^2}{C}$$

Si l'on calcule pour divers dissolvants la valeur de A en fonction de leur chaleur latente de fusion et de leur température absolue de congélation, on trouve des nombres qui s'accordent avec les données expérimentales de M. Raoult, comme le montre le tableau suivant :

Dissolvant.	T	C	A calculé d'après $A = \frac{0,02 T^2}{C}$	A expérimental.
Eau	273° + 0°	79	18,9	18,3
Acide acétique.	273° + 16° ₇	43,2	38,8	38,6
Acide formique	273° + 8° ₅	55,6	28,4	27,7
Benzine	273° + 4° ₉	29,1	53	50,0
Nitrobenzine	273° + 5° ₃	22,5	69,5	70,7
Bromure d'éthylène	273° +	12,94	117,9	117,9

Il est à remarquer que, tandis que la plupart des solutions satisfont à la loi

$$P \cdot V = R \cdot T,$$

R étant égal à 845 dans le système C. G. S., une classe nombreuse et importante de corps, comprenant précisément ceux dont nous nous occupons en ce moment, les sels dissous dans l'eau, semble faire exception à la règle générale. Tout au moins est-il nécessaire de donner à R une valeur plus grande que 845 et variant avec la nature du sel.

Pour le sel marin dissous dans l'eau la tension osmotique est 1,79 fois plus grande que celle qui correspond à la constitution moléculaire. Il en est de même en ce qui touche l'abaissement du point de congélation.

L'abaissement du point de congélation d'une solution normale (contenant 1 gramme-molécule par litre, soit 5,85 pour 100) est de 3°,33, tandis que la valeur théorique n'est que de 1,89.

De même, l'abaissement de la tension de la vapeur produite par la dissolution de 1 gramme-molécule, 58,5, dans 100 molécules d'eau (1800^{gr}) est égal à 0,018, au lieu de 0,01, nombre théorique.

Van 't Hoff représente dans ces cas la loi par l'expression

$$P \cdot V = i \cdot R \cdot T,$$

dans laquelle $R = 845$ comme avant et $i > 1$.

Avec le sel marin $i = 1,8$.

La valeur de i varie avec la nature du sel et atteint 4 pour le ferrocyanure de potassium.

CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES SELS, DES ACIDES ET DES BASES DISSOUS DANS L'EAU.

Le courant électrique se propage de deux manières à travers les corps matériels :

Les métaux solides ou en fusion, les alliages métalliques, quelques métalloïdes voisins des métaux se laissent plus ou moins aisément traverser par un courant, sans éprouver d'autre changement qu'une élévation de température variable avec la force du courant et la résistance du circuit. On donne à ces corps le nom de *conducteurs simples* ou *directs*.

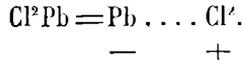
Les sels métalliques fondus ou dissous dans l'eau, les acides et les bases solubles et dissous, se laissent également traverser par le courant; mais alors le phénomène est toujours intimement lié à une décomposition chimique d'une espèce particulière, à laquelle on a donné le nom d'*électrolyse* ou de décomposition électrolytique. Le corps qui la subit est appelé *électrolyte*.

Quel que soit le sel, l'acide ou l'hydrate alcalin traversé par le courant, le phénomène est de même ordre : le métal du sel ou de l'alcali, ou encore l'hydrogène qui en tient la place dans les acides, apparaissent à l'électrode négative ou *cathode*; le reste du sel, de la base ou de l'acide apparaît autour de l'électrode positive ou *anode*.

Ce phénomène simple se complique, dans beaucoup de cas, de réactions chimiques secondaires.

L'électrolyse du chlorure de plomb fondu donne un exemple de la décomposition électrolytique simple.

En même temps que passe le courant, on recueille du plomb métallique à l'électrode négative, et du chlore à l'électrode positive si celle-ci est en charbon de cornue :

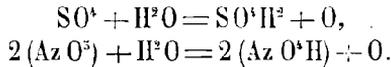


Lorsque au contraire le courant traverse une solution d'un sel alcalin, ClK par exemple, le métal alcalin, à mesure qu'il tend à se séparer à l'électrode négative, réagit sur l'eau :

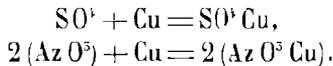


Il se dégage donc de l'hydrogène et il s'accumule de la potasse libre autour de l'électrode négative.

Avec les sels oxygénés, tels que SO^4K^2 , $(\text{AzO}^2)^2\text{Cu}$, le sel (moins le métal) qui fait son apparition à l'électrode positive, constitue un groupe instable qui, au contact de l'eau, se résout en acide hydraté et en oxygène :



L'oxygène qui est ainsi mis en liberté se dégage si l'électrode positive est formée d'un conducteur simple non oxydable, tel que le platine. Il se combine avec l'électrode pour former un sel si celui-ci est oxydable :



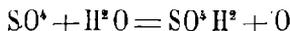
Dans l'électrolyse du sulfate de potasse SO^4K^2 on a

1° Transport en sens inverse de SO^4 et de K^2 ;

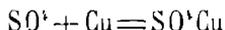
2° K^2 donne à l'électrode négative



3° SO^4 donne à l'électrode positive



si celle-ci est en platine, et



si elle est en cuivre

L'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre avec électrode positive en cuivre ne donne lieu à aucun dégagement gazeux; la liqueur conserve sa concentration et il se dépose autant de cuivre d'un côté qu'il s'en dissout de l'autre.

Ce n'est qu'en interprétant judicieusement les faits observés et en tenant compte des réactions secondaires susceptibles de se produire que l'on a pu ramener l'action des courants sur les sels à la loi simple formulée plus haut:

Pendant l'électrolyse, les deux termes ou *ions*, provenant du dédoublement électrolytique, n'apparaissent qu'aux deux électrodes. Leur transport certain à travers l'électrolyte ne se manifeste par aucun signe appréciable sur le parcours.

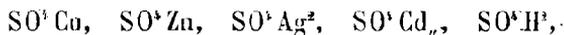
Grothus a donné une théorie de ce phénomène remarquable. D'après lui, le premier effet du courant serait d'orienter dans un même sens toutes les molécules qui forment la chaîne entre les deux électrodes. Le transport en sens inverse et non apparent des deux ions s'explique alors en admettant une série de décompositions et de recombinaisons. Un ion négatif, tel que SO^+ , qui chemine vers le pôle positif, rencontre, avant d'y arriver et de se manifester, une série continue d'ions positifs cheminant en sens inverse et avec lesquels il reproduit constamment du sulfate.

On doit à Faraday la découverte des lois numériques générales de l'électrolyse des sels, abstraction faite des phénomènes secondaires. Elles sont très simples et d'une haute portée scientifique. En voici l'énoncé :

1° Dans toute décomposition électrolytique, la quantité de l'électrolyte décomposé dans l'unité de temps est proportionnelle à l'intensité du courant, c'est-à-dire à la quantité d'électricité qui passe.

2° La même quantité d'électricité, en traversant divers électrolytes, met en liberté des quantités de métaux ou d'hydrogène qui sont entre elles dans les rapports des équivalents.

Si, par exemple, on interpose dans le circuit métallique d'un conducteur simple, qui communique par ses deux extrémités avec les pôles d'une pile, diverses solutions métalliques ou acides,



le courant qui traverse simultanément ces diverses solutions, avec la même intensité, met en liberté dans le même temps des doses de

cuivre, de zinc, d'argent, de cadmium, d'hydrogène qui sont entre elles dans les rapports des équivalents

51,6, 32,6, 108, 56, 1.

Les doses d'oxygène devenu libre et d'acide sulfurique accumulé au pôle positif seront les mêmes partout.

En appelant A le poids atomique, n la valence de l'atome, $\frac{A}{n}$ est l'équivalent. On peut donc aussi dire que le même courant, en traversant divers électrolytes, dénoue un même nombre de liens de valences. Les positions respectives occupées par les électrolytes dans le circuit n'influent en rien sur les résultats.

Il découle des lois de Faraday que le courant qui traverse l'électrolyte n'a pas à fournir d'énergie pour amener la décomposition du sel en ses ions, que tout se résume en un transport, en sens inverse, des deux ions chargés d'électricité, transport qui permet la circulation de l'électricité à travers l'électrolyte.

Divers expérimentateurs, Faraday, Daniell, Miller, Pouillet, Hittorf, ont signalé de plus et étudié un fait important qui se produit pendant l'électrolyse d'un sel tel que le sulfate de cuivre.

Si l'on a soin de séparer en deux la solution électrolytique au moyen d'une cloison poreuse qui, imbibée de liquide, laisse passer le courant tout en s'opposant aux mélanges mécaniques, chaque électrode plongeant isolément dans l'un des deux compartiments, on constate au bout d'un certain temps une différence marquée dans les concentrations des deux liquides.

Ainsi, dans une expérience, Hittorf a électrolysé pendant 5^h 45^m, à la température de 5^o,5, au moyen du courant fourni par un élément Grove, une solution de sulfate de cuivre contenant au début 1 partie de sel pour 18^o,08 d'eau.

Il s'est déposé 0^{gr},250 de cuivre.

La perte en cuivre dans la cellule où plongeait l'électrode négative a été de 0^{gr},1701.

Il a passé 0^{gr},252 — 0^{gr},1701 = 0^{gr},0819 de cuivre de la cellule positive à la cellule négative. Le dépôt de 100 équivalents de cuivre est donc accompagné du transport d'une cellule à l'autre de 32,5 équivalents du même métal.

Il est évident que dans le même temps, pour 100 ions SO^4 donnant $100 SO^4 H^2 + 100 O$, il a passé 67,5 SO^4 de la cellule négative dans la cellule positive¹.

1. En effet, les deux cellules contenaient chacune au début (100 Cu + 100 SO^4) + $MSO^4 Cu$. A

Le rapport des nombres 67,5 à 32,5 donne le rapport de la vitesse de transport des ions SO^4 à celle des ions Cu.

L'expérience de Hittorf prouve en effet que les vitesses de transport des ions positifs ou cations et celle des ions négatifs ou anions peuvent ne pas être les mêmes; elle donne de plus, comme nous venons de le montrer, un moyen de comparer numériquement ces vitesses.

La conductibilité des solutions électrolytiques et leur résistance, qui est l'inverse de la conductibilité ($R = \frac{1}{C}$), se mesurent par les mêmes procédés que la conductibilité et la résistance des métaux ou conducteurs directs. Elles s'expriment en fonction d'une conductibilité ou d'une résistance prises comme unités.

Dans le système de mesures généralement adopté aujourd'hui (système C. G. S.), l'unité de résistance ou l'ohm légal est la résistance d'une colonne de mercure de 1 millimètre carré de section et de 106 centimètres de longueur, à la température de la glace fondante.

L'unité Siemens, à laquelle se rapportent les conductibilités mesurées par Kohlrausch et Ostwald, conductibilités dont nous aurons à faire usage dans la suite, ne diffère de l'ohm légal que par la longueur de la colonne mercurielle, qui est de 100 centimètres au lieu de 106.

Les lois que l'on peut déduire des résultats sont vraies quelle que soit l'unité adoptée. Celle-ci n'a donc aucune importance dans la question.

Rappelons que la résistance d'un conducteur, qu'il soit simple ou électrolyte, est proportionnelle à sa longueur l et en raison inverse de la section s ; elle dépend de plus de la nature chimique du conducteur, dont l'influence propre peut se représenter par un facteur r , portant le nom de *résistance spécifique*. On a donc

$$R = r \times \frac{l}{s}.$$

Pour la conductibilité, on a

$$C = c \times \frac{s}{l}; \quad c = \frac{1}{r};$$

$$C = \frac{s}{r \cdot l}.$$

La principale difficulté à vaincre dans la mesure des résistances des électrolytes, c'est d'éviter l'influence de la polarisation des électrodes, qui tend à augmenter la résistance au passage du courant.

La fin la cellule négative contient, outre les 100 Cu déposés, $32,5 \times \text{SO}^4\text{Cu} + \text{MSO}^4\text{Cu}$; la cellule positive contient 100SO^4 transformés en $100\text{SO}^4\text{H}^2 + 1000$ au contact de l'eau et $67,5\text{SO}^4\text{Cu} + \text{MSO}^4\text{Cu}$.

Kohlrausch a tourné la difficulté au moyen d'un dispositif permettant de renverser alternativement et à des intervalles rapprochés le sens du courant.

La conductibilité d'un électrolyte étant liée, comme nous l'avons vu, au transport des ions, on est amené à penser qu'elle doit être proportionnelle à la concentration, c'est-à-dire au nombre des molécules.

D'après les mesures de Kohlrausch, la conductibilité augmente bien avec la concentration, mais moins vite que cette dernière.

Avec des électrolytes assez solubles ou très solubles, tels que les solutions de sulfate de zinc, de chlorures de potassium, de lithium, de cuivre, d'azotate de chaux et de magnésie, d'acides sulfurique, chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, azotique, phosphorique, de potasse, de soude, d'ammoniaque, de lithine, de carbonate de potasse, d'acétates de potasse et de soude, les déterminations effectuées à divers degrés de concentration se laissent représenter par une formule empirique de la forme

$$C = ap - bp^2.$$

C est la conductibilité pour la concentration p .

p , quantité de l'électrolyte dissous dans 100 parties de solution.

Les coefficients a et b se calculent en prenant les conductibilités C_1 et C_2 correspondant à deux concentrations p_1 et p_2 , ce qui donne deux équations dont a et b sont les inconnues.

Il est plus avantageux de prendre comme unité de concentration la solution à 1 gramme-molécule par litre.

m étant le nombre de gramme-molécules par litre, λ et λ' deux coefficients, on a

$$C = \lambda m - \lambda' m^2.$$

Si $m = 1$, λ représente la limite vers laquelle tend la conductibilité lorsque la dilution devient très grande. C'est ce que l'on nomme la *conductibilité moléculaire spécifique* d'un électrolyte.

Le tableau suivant donne les conductibilités moléculaires spécifiques multipliées par 10^8 , à 18° , telles que les a publiées Kohlrausch pour divers électrolytes. Chaque colonne verticale correspond à l'anion placé en tête; les colonnes horizontales correspondent au cation placé en tête.

CATHIONS.	ANIONS						
	Cl	Br	I	Az O ³	C ² H ³ O ²	1/3 S O ²	OH
Métal.							
K	975	1056	1050	922	697	788	1977
Az H ⁴	954	1029	1016	934	—	765	—
Na	815	815	845	758	546	654	1782
Li	700	—	758	—	—	515	1500
Ag	—	—	—	845	—	—	—
H	5232	5107	5280	5344	—	2064	—
Ba 2	754	882	881	692	—	—	1061
Sr 2	774	—	—	—	—	—	—
Ca 2	750	729	734	713	—	—	—
Mg 2	719	—	—	686	—	569	—
Zn 2	681	692	715	720	—	536	—
Cu 2	—	—	—	—	—	526	—

En comparant les rapports des vitesses de transport des ions fournis par les travaux d'Hittorf aux conductibilités moléculaires, on arrive à une relation assez simple entre ces grandeurs.

Si nous représentons par l l'espace qui sépare deux molécules, le rapport d'Hittorf donne la fraction n de cette distance parcourue par l'anion ; $1 - n$ sera le chemin parcouru dans le même temps par le cation.

Soit u la vitesse du cation, v la vitesse de l'anion, on a

$$\frac{1 - n}{n} = \frac{u}{v}$$

λ étant la conductibilité moléculaire limite, que l'on atteint avec des solutions suffisamment étendues, on peut poser

$$\lambda = u + v.$$

On a de plus

$$n = \frac{v}{u + v},$$

c'est-à-dire le rapport de la vitesse v des anions à la vitesse totale de séparation.

On tire de là

$$(1) \quad v = n\lambda,$$

$$(2) \quad u = (1 - n)\lambda.$$

Si la conductibilité électrique des électrolytes n'est dépendante que du transport des ions, le même ion doit avoir des vitesses constantes quelle que soit la combinaison qui le fournit.

L'expérience confirme cette conclusion.

La valeur de u déduite pour le potassium de la formule

$$u = (1 - n)\lambda$$

a été trouvée à peu près la même, λ et u se rapportant soit au chlorure, soit à l'iodure, au nitrate ou à l'acétate.

Les sels de soude correspondants donnent une même valeur pour u de Na.

La formule

$$v = n\lambda$$

donne la même valeur pour le chlore Cl, soit qu'on l'applique au chlorure de sodium ou au chlorure de potassium.

Il en est de même pour I, pour AzO^3 , pour l'ion acétique $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2$.

Les vitesses des ions ainsi calculées constituent pour chacun une constante que n'influence pas la nature de l'ion opposé, qui lui est associé dans un sel.

Le tableau suivant donne pour les combinaisons des métaux monovalents et bivalents avec des anions monovalents et bivalents les valeurs de u et de v calculées en fonction de λ (conductibilité moléculaire limite) et de n (nombre d'Hittofr) :

u Vitesse des cathions.			v Vitesse des anions.		
K.	59	$\frac{\text{Ba}}{2} = 50,6$	Cl	62,0	$1/2 \text{SO}^4 = 66,0$
Az H ⁴	59	$\frac{\text{Mg}}{2} = 45,0$	Br	60,5	—
Na	40	$\frac{\text{Zn}}{2} = 41,0$	I.	62,6	—
Li.	33	$\frac{\text{Cu}}{2} = 42,0$	Fl	22,6	—
Ag	46		Az O ³	61,6	—
H.	278		Cl O ³	53,0	—
			C ² H ³ O ²	34,0	—
			OH	152,6	—

L'équation

$$\lambda = u + v$$

montre que la conductibilité moléculaire limite est une propriété additive. Elle n'est applicable, ainsi que les formules

$$u = (1 - n)\lambda, \quad v = n \cdot \lambda,$$

que si λ (conductibilité moléculaire) est constant et indépendant de la concentration.

L'expérience a montré qu'il n'en est pas ainsi pour toutes les concentrations ; la constance n'apparaît d'une façon approchée que lorsque la concentration est inférieure à 0,0001 grammé-équivalent par litre :

CHLORURE DE POTASSIUM.	
Concentration exprimée en gramme-équivalents par litre.	$\lambda \times 10^{-8}$
1	919
0,01	1147
0,001	1193
0,0001	1200
0,00001	1216

Il convient donc de prendre la valeur de λ à la limite ou telle qu'elle résulte d'une solution suffisamment diluée.

THÉORIE DE LA DISSOCIATION DES ÉLECTROLYTES DISSOUS.

Le moment est venu de parler d'une hypothèse ajoutée par Clausius à celle de Grothus pour expliquer les phénomènes électrolytiques, hypothèse dont les conséquences ont été développées depuis par Arrhenius, Van 't Hoff, Ostwald, sous le nom peut-être un peu trop pompeux de *Théorie moderne des solutions*.

Si le courant électrique ne produit l'apparition des deux ions opposés aux électrodes que par le fait d'un transport en sens inverse avec des vitesses égales ou inégales, et si ce transport est la condition *sine qua non* du passage du courant à travers l'électrolyte, il faut admettre que les cations d'un sel sur lesquels il agit avec la même énergie, quel que soit l'anion qui les accompagne dans le sel, se trouvaient déjà dans la solution à l'état d'indépendance vis-à-vis de ces anions. En d'autres termes, la partie du sel dissous qui est susceptible d'être partagée par l'électrolyse et dont les deux ions opposés servent de véhicule à l'électricité, doit se trouver dans un état particulier de dissociation.

Pour comprendre un semblable état de dissociation, on peut admettre, comme l'a fait M. Williamson pour les gaz binaires, que les deux ions constitutifs d'un électrolyte binaire sont animés de mouvements vibratoires distincts et indépendants qui les écartent l'un de l'autre jusqu'à une certaine limite.

Les ions positifs, pendant leur séparation momentanée d'avec les ions négatifs, pourront rencontrer des ions négatifs provenant d'autres molécules, d'où naît un échange continu des ions et un véritable équilibre mobile.

Il est évident que plus la concentration sera grande, plus il y aura de molécules dans l'unité de volume, plus aussi seront grandes les chances de rencontre de deux ions opposés indépendants, et par conséquent plus sera grand le volume des molécules non dissociées.

A un moment donné, la solution contiendra par millimètre cube, par exemple, un nombre a de molécules reconstituées ou non dissociées, un nombre b de molécules dissociées au maximum, plus une série de molécules dont la dissociation va en croissant de 0 à la valeur maxima et une autre série de molécules dont la dissociation va en diminuant.

Chacune de ces deux séries peut être ramenée mathématiquement à des nombres a' et a'' de molécules non dissociées et à des nombres b' et b'' de molécules dissociées au maximum. L'état réel de la solution se laisse donc ramener à un état moyen dans lequel il y aurait $a + a' + a''$ molécules non dissociées et $b + b' + b''$ molécules dissociées au maximum. Représentons par m le nombre total des molécules de la solution, c'est-à-dire la somme $(a + a' + a'') + (b + b' + b'')$, et par n le nombre des molécules dissociées au maximum, c'est-à-dire $b + b' + b''$.

Le courant électrique n'agit que sur les ions séparés des molécules dissociées. Les $m - n$ molécules non dissociées ne jouent aucun rôle dans la conductibilité électrique; elles sont inactives comme celles du dissolvant, l'eau.

Le rapport $\frac{n}{m} = \alpha$ a reçu le nom de *coefficient d'activité*: c'est le rapport entre le nombre des molécules dissociées et le nombre total des molécules.

Si l'on admet avec Arrhenius que dans les dissolutions très étendues, dans lesquelles la conductibilité moléculaire commence à être indépendante de la dilution, la dissociation est totale, le coefficient d'activité $\frac{n}{m}$ est donné par le rapport entre la conductibilité moléculaire C_n de la solution envisagée et la conductibilité moléculaire limite C fournie par la solution très diluée.

Les conductibilités étant proportionnelles aux nombres des ions disponibles pour le passage, il est facile de voir que $\frac{Cn}{C} = \frac{n}{m} = \alpha$.

L'étude des conductibilités à divers états de concentration permet trait donc de déterminer dans chaque cas particulier le degré de dissociation.

L'hypothèse d'une dissociation totale sous l'influence d'une dilution suffisante est au premier abord loin de s'imposer.

Les considérations développées plus haut conduiraient plutôt à faire admettre que la dilution, à mesure qu'elle augmente, influe de moins en moins sur l'état de dissociation défini plus haut. Le rapport $\frac{Cn}{C}$ donnerait le rapport entre le nombre n ou $A - a$ de molécules dissociées dans un cas donné et le nombre A de molécules dissociées à la limite où la dilution n'influe plus d'une manière sensible. Le tout revient à changer la définition du coefficient d'activité α .

Quoi qu'il en soit, lorsqu'on connaît $\alpha = \frac{Cn}{C} = \frac{n}{m}$ ou $\frac{A - a}{A}$ selon l'hypothèse adoptée, on peut calculer la valeur du coefficient i de la formule de Van 't Hoff

$$P \cdot V = i \cdot R \cdot T = i \cdot 845 \cdot T.$$

i est égal au nombre des molécules non dissociées plus le nombre des ions résultant de la dissociation, le tout divisé par le nombre des molécules du sel.

m , nombre des molécules,

n , nombre des molécules dissociées,

k , nombre des ions que donne une molécule (pour ClNa , $k = 2$; pour Cl^2Ca , $k = 3$).

On a

$$i = \frac{m - n + kn}{m} = 1 + \frac{n}{m}(k - 1).$$

L'abaissement moléculaire du point de congélation permet de calculer une seconde valeur de i .

S'il n'y a pas de dissociation, comme cela arrive avec les matières organiques, l'abaissement est constant et égal à 18,5 avec l'eau employée comme dissolvant. On a

$$T = 18,5$$

par gramme-molécule dans 1 litre. Y a-t-il au contraire dissociation

comme avec les sels, on a

$$T_1 = i \times 18,5,$$

d'où

$$i = \frac{T}{18,5}.$$

Arrhenius a dressé un tableau comparatif des valeurs de i calculées pour un grand nombre de composés (matières organiques, sels, bases, acides), pour la concentration de 1 gramme-molécule par litre, en prenant d'un côté

$$i = \frac{T}{18,5}$$

et d'autre part

$$i = 1 + (k - 1) \frac{C_1}{C}.$$

L'accord entre les deux nombres correspondants est généralement très satisfaisant. Il prouve que la même cause de perturbation agit dans le même sens, pour modifier l'abaissement moléculaire du point de congélation ainsi que la conductibilité moléculaire.

Il prouve de plus, puisque nous avons pris $\frac{C_1}{C} = \frac{n}{m}$, qu'à la limite la dissociation est bien près d'être totale¹.

La valeur de $\alpha = \frac{C_1}{C}$ et celles des vitesses u et v des ions permettent de calculer la conductibilité pour une concentration connue.

Ainsi, pour l'acétate de potassium à la concentration de 0,01 gramme-molécule par litre,

$$\begin{aligned} \alpha &= 0,94; \\ u &= 59 \times 10^{-7}, \quad v = 34 \times 10^{-7}; \\ u + v &= 93 \times 10^{-7}; \\ C_1 &= 0,01 \times 0,94 \times 93 \cdot 10^{-7} = 87 \cdot 10^{-9}, \end{aligned}$$

nombre qui est très rapproché de celui donné par Kohlrausch.

Pour les sels des métaux monovalents à acides monobasiques, la valeur de $\alpha = \frac{n}{m} = \frac{C_1}{C}$ est indépendante de la nature du sel.

Il en est de même dans le groupe des sels de chaux, de strontiane et de baryte à acides monobasiques.

1. Voir *Zeitschrift für physikalische chemie*, t. I, p. 654.

Concentrations en gramme-molécules.	α	
	Métaux monovalents.	Métaux bivalents.
0,001	0,98	0,95
0,01	0,93	0,87
0,05	0,90	0,81
0,1	0,84	0,71
0,5	0,75	0,55

La valeur de α , calculée au moyen du rapport $\frac{C_1}{C} = \frac{n}{m}$, permet aussi de calculer d'une manière assez approchée l'abaissement moléculaire du point de congélation pour une solution de concentration C_1 .

En résumé, il faut l'avouer, les faits d'expérience viennent à l'appui de l'idée mise en avant par Arrhenius, Ostwald, etc., d'après laquelle les sels, les alcalis et les acides minéraux forts, en solutions très diluées, se trouveraient entièrement dissociés en leurs ions. Cette conséquence découle de ce que, pour les solutions très diluées de ce corps, la conductibilité moléculaire électrique, l'abaissement moléculaire du point de congélation de l'eau, l'abaissement moléculaire de la tension de vapeur d'eau, la pression osmotique, deviennent respectivement égales aux sommes des conductibilités électriques, des abaissements de la tension de la vapeur d'eau, ou enfin aux sommes des pressions osmotiques propres aux ions constitutifs.

Dans ce cas de grande dilution, les choses se passent tout au moins comme si les ions de l'électrolyte agissaient séparément et d'une façon indépendante.

A priori on s'explique difficilement comment, dans une solution étendue de chlorure de potassium, il peut n'y avoir que des atomes de chlore libre et des atomes de potassium libre, sans liens réciproques, comment ces atomes de potassium ne réagissent pas immédiatement sur l'eau pour donner de l'hydrate de potasse et de l'hydrogène, comment enfin le chlore et le potassium, qui ont l'un pour l'autre une si grande affinité, révélée par la chaleur de combinaison, se séparent l'un de l'autre par le seul fait de la solution diluée.

Arrhenius et Ostwald admettent que les ions séparés ne sont nullement comparables aux éléments libres et que les charges considérables d'électricités de noms contraires dont ils sont pourvus modifient complètement leurs caractères chimiques.

Quoi qu'il en soit, la théorie de la dissociation a une portée encore plus grande que nous ne l'avons fait ressortir jusqu'ici. Elle se rattache non seulement à des phénomènes d'ordre physique, tels que la conductibilité etc., mais aussi à une nombreuse classe de réactions chimiques qu'elle permet de prévoir et d'expliquer.

Pour bien faire saisir ce point, nous devons rappeler en quelques mots comment on définit l'action chimique et l'équilibre chimique.

Dans l'étude des transformations chimiques, une des données les plus importantes est la vitesse ou le rapport entre la quantité modifiée et le temps pendant lequel la modification se produit.

Cette vitesse est évidemment proportionnelle aux quantités actives des corps en présence.

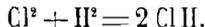
Elle est donc égale au produit d'un coefficient K dépendant de la nature des corps par le produit des masses actives. Soient p et q les masses de deux corps réagissant l'un sur l'autre. La vitesse à un moment donné est $K \times p \times q$, p et q représentant les masses actives au moment où l'on mesure la vitesse.

Si la transformation s'accomplit avec le concours d'une seule molécule, comme la décomposition du chlorhydrate d'ammoniaque,



la vitesse est indépendante du volume occupé par ce qui se transforme.

Si au contraire l'action mutuelle de deux ou de plusieurs molécules est nécessaire à l'accomplissement du phénomène,

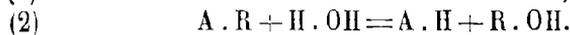


les molécules réagissantes doivent se rencontrer et la vitesse dépend de la fréquence de ces rencontres, c'est-à-dire de tout ce qui peut influer sur cette fréquence, comme par exemple la concentration, le volume occupé par les corps actifs.

Van 't Hoff a vérifié expérimentalement les conséquences que l'on peut déduire de la théorie mathématique fondée sur ces principes, en étudiant des transformations monomoléculaires, bimoléculaires, trimoléculaires.

Dans les cas de transformations réversibles ou de deux réactions inverses, susceptibles de se produire simultanément dans les mêmes conditions, si le système est homogène, chaque réaction se produira en suivant ses lois propres.

Envisageons, par exemple, le phénomène de l'éthérification, qui, nous le savons, est limité par la décomposition de l'éther sous l'influence de l'eau formée. On a



Soient p et q les masses actives des corps du premier membre de

l'équation (1) contenues à un moment donné dans l'unité de volume; soient au même moment p_1 et q_1 les masses actives des corps du premier membre de l'équation (2) ou du second membre de l'équation (1).

La vitesse de la première transformation est donnée par l'égalité

$$V = K \cdot p \cdot q.$$

La vitesse de la seconde transformation, inverse de la première, est au même moment

$$V_1 = K_1 \cdot p_1 \cdot q_1.$$

Il est évident que l'équilibre sera établi lorsque l'on aura $V = V_1$ ou $K_1 \cdot p_1 \cdot q_1 = K \cdot p \cdot q$:

$$\frac{K_1}{K} = \frac{p \cdot q}{p_1 q_1}.$$

Si nous remplaçons p, q, p_1, q_1 , qui sont des poids, par des nombres indiquant combien le système renferme d'équivalents des corps réagissants, et si P, Q, P_1, Q_1 , sont ces nombres, il est évident, que dans la réaction (1) on a enlevé un nombre x d'équivalents de P et de Q pour les reporter sur P_1 et Q_1 .

V étant le volume du système, au moment de l'équilibre on a

$$\begin{aligned} p &= \frac{P-x}{V}, & q &= \frac{Q-x}{V}, \\ p_1 &= \frac{P_1+x}{V}, & q_1 &= \frac{Q_1+x}{V}, \end{aligned}$$

d'où

$$\frac{K_1}{K} = \frac{(P-x)(Q-x)}{(P_1+x)(Q_1+x)}.$$

On détermine x par expérience dans un cas donné, ce qui permet de calculer le rapport constant $\frac{K}{K_1}$.

La valeur de ce dernier permettra de trouver x dans n'importe quel système formé des quatre corps envisagés et par conséquent de connaître le partage qui donne l'équilibre.

La constance du rapport $\frac{K_1}{K}$ peut être vérifiée par des expériences multipliées.

Étudions le cas particulier de la combinaison des acides avec les bases.

L'affinité relative de divers acides pour une même base peut être définie de plusieurs manières.

Si en présence d'un équivalent d'un sel de soude neutre nous mettons un équivalent d'un nouvel acide, l'équivalent de la soude se partagera entre les deux acides suivant un rapport déterminé.

L'équation d'équilibre

$$K(p-x)(q-x) = K_1(p_1+x)(q_1+x),$$

puisque

$$p=1, \quad q=1, \quad p_1=0, \quad q_1=0,$$

se réduit à

$$K(1-x)^2 = K_1 x^2.$$

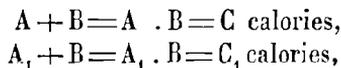
$1-x$ représente la quantité du premier sel neutre non décomposée ou la quantité de base restée combinée au premier acide; x est la quantité en équivalents du sel décomposé ou de la base qui s'est combinée au second acide; $\frac{1-x}{x}$ est le rapport de partage d'un équivalent de soude entre les deux équivalents des deux acides A et A₁. Ce rapport peut être pris comme mesure de l'affinité relative des deux acides pour la soude et, comme

$$\frac{K_1}{K} = \left(\frac{1-x}{x} \right)^2,$$

on peut dire que le rapport d'affinité est égal à la racine carrée du rapport des vitesses spécifiques de réaction des deux acides.

M. Thomsen a cherché la mesure du rapport $\frac{1-x}{x}$ au moyen de déterminations thermochimiques :

On mesure la chaleur de neutralisation de 1 équivalent de chacun des deux acides par 1 équivalent de la même base, ainsi que le phénomène thermique résultant du mélange de 1 équivalent de l'un des sels avec 1 équivalent du second acide :



$$A \cdot B + A_1 = (A-x) \cdot (B-x) + x(A_1 \cdot B) + xA + A_1 - x = C_2 \text{ calories.}$$

Avec ces données il est facile de calculer le rapport $\frac{1-x}{x}$.

Ostwald a dirigé un grand nombre d'expériences dans le même but, en se fondant sur un principe différent. Il établit le rapport de partage

d'une base entre deux acides par la mesure des changements de volume qui sont provoqués par la neutralisation de chaque acide par la même base et de celui qui résulte du concours simultané de 1 équivalent de chaque acide sur 1 équivalent de la base.

On peut également utiliser la méthode optique fondée sur la détermination des coefficients de réfraction.

Il semble résulter de l'ensemble de ces travaux que l'affinité relative des acides, ou le rapport suivant lequel deux acides pris à doses équivalentes se partagent 1 équivalent d'une base, est indépendante de la nature de la base.

Ce principe, s'il est exact, a pour conséquence immédiate le principe suivant : L'affinité relative de deux bases pour un même acide est indépendante de la nature de l'acide. On a, en effet :

$$\begin{aligned} & \text{affinité de A pour B} : \text{affinité de A' pour B} \\ :: & \text{affinité de A pour B'} : \text{affinité de A' pour B'} \end{aligned}$$

d'où

$$\begin{aligned} & \text{affinité de A pour B} : \text{affinité de A pour B'} \\ :: & \text{affinité de A' pour B} : \text{affinité de A' pour B'} \end{aligned}$$

Dans cette théorie, l'affinité d'un acide pour une base se mesure par le produit de deux facteurs dont l'un dépend de la nature de l'acide et l'autre de la nature de la base.

Lorsqu'on met en présence équivalents égaux de deux acides et 1 équivalent d'une base, on a deux réactions inverses, qui s'équilibrent lorsque la base s'est partagée dans le rapport de $1 - x$ à x entre les deux acides.

Les masses actives de la première réaction sont $(1 - x)$ pour l'acide A et x pour la base; le coefficient de vitesse K est lui-même le produit de deux coefficients de vitesse K_A et K_B dépendant l'un de l'acide, l'autre de la base; la vitesse de réaction est

$$V_1 = K_A \cdot K_B \cdot (1 - x)^2.$$

Pour la seconde réaction de la base sur l'acide A_1 on a

$$V_1 = K_{A_1} \cdot K_B \cdot x^2,$$

d'où

$$K_A \cdot K_B (1 - x)^2 = K_{A_1} \cdot K_B \cdot x^2.$$

K_B disparaît et nous revenons à l'équation déjà donnée

$$\frac{K_A}{K_{A_1}} = \frac{x^2}{(1-x^2)^2}.$$

Les coefficients K ne peuvent se déterminer d'une façon absolue; mais, en prenant l'un d'eux comme unité, on peut au moyen des rapports de partage $\frac{x}{1-x}$ calculer les valeurs relatives de K_{A_1} , K_{A_2} , etc..... C'est ce que l'on a appelé *coefficients d'affinité*.

Il résulte de la comparaison des coefficients d'affinité avec les conductibilités électriques que les deux grandeurs sont, d'une manière approchée, proportionnelles l'une à l'autre.

Or la conductibilité des électrolytes dépend, comme nous l'avons vu dans la théorie dont nous développons les conséquences, du degré de dissociation de l'électrolyte. De là à l'idée que le coefficient de vitesse de réaction ou d'affinité d'un acide ou d'une base dépend de la même cause il n'y a qu'un pas.

Appliquons à un électrolyte binaire dissous dans l'eau et en partie dissocié les lois de la dissociation d'un gaz binaire, à température constante.

Une molécule en donne deux. Soient p la pression de la partie non dissociée, p_1 la pression correspondant à chacun des produits de la dissociation et c une constante, on a

$$\frac{p}{p_1^2} = c.$$

Les pressions sont proportionnelles aux quantités u et u_1 des produits en présence et en raison inverse du volume; d'où

$$p : p_1 :: \frac{u}{v} : \frac{u_1}{v}.$$

On a donc

$$\frac{u}{u_1^2} \times v = c.$$

u et u_1 se laissent déterminer au moyen des conductibilités.

μ_v étant la conductibilité moléculaire d'un électrolyte pour le volume v et μ_∞ la conductibilité moléculaire limite pour une dilution assez grande, on a

$$u : u_1 :: \mu_\infty - \mu_v : \mu_v,$$

μ_v étant proportionnel à u_1 . On a donc

$$\frac{\mu_\infty - \mu_v}{\mu_v^2} \times v = c,$$

v est le volume en litres qui correspond à 1 gramme-molécule.

En posant $m = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ et $\gamma = \frac{2}{c}$, l'expression précédente prend la forme

$$\frac{1 - m}{m^2} \times v = 2\gamma;$$

enfin, en prenant $K = \frac{1}{2\gamma}$, on a

$$\frac{m^2}{(1 - m)v} = K.$$

C'est cette constante K , ou plutôt sa valeur multipliée par 100, que Ostwald déduit de ses déterminations des conductibilités électriques des divers acides organiques, et qu'il propose de prendre comme mesure de l'affinité relative des acides.

Pour les acides faibles et les acides organiques, la valeur limite μ_∞ ne peut pas se déterminer directement, car la dissociation n'est totale que pour une dilution infiniment grande; mais cette valeur limite se laisse déduire de la conductibilité limite du sel de soude, pour laquelle l'expérience directe donne des résultats.

En appliquant la loi de Kohlrausch, d'après laquelle la conductibilité totale moléculaire est à la limite égale à la somme des conductibilités des deux ions $\bar{A} + Na$, on a pour le sel de soude, 44,5 étant la vitesse de transport de l'ion Na et m la vitesse de transport de l'anion,

$$\mu_{Na\infty} = 44,5 + m; \quad m = \mu_{Na\infty} - 44,5.$$

D'autre part, pour l'acide on a

$$\mu_\infty = 320,5 + m,$$

320,5 étant la vitesse de transport de H et par conséquent

$$\mu_\infty = \mu_a + 276,0.$$

Il suffit donc d'ajouter 276 à la valeur limite de conductibilité du sel de soude pour avoir la conductibilité limite de l'acide.

Les valeurs de K déterminées pour un grand nombre d'acides orga-

riques à des concentrations variables établissent que K est une constante caractéristique de chaque acide, comme le prouve le tableau suivant concernant l'acide acétique.

La concentration est indiquée par le nombre de litres correspondant à 1 gramme-molécule de l'acide ou à 60 grammes d'acide acétique. On a

$$\begin{aligned}\mu_{Na\infty} &= 88, \\ \mu_{\infty} &= 88 + 276 = 564.\end{aligned}$$

Concentration.	μ_v	$100 \frac{\mu_v}{\mu_{\infty}}$	$100 K = K.$
8	4,54	1,493	0,00180
16	6,40	1,675	0,00179
32	8,65	2,580	
64	12,09	3,53	0,00179
128	16,99	4,68	
256	23,82	6,56	0,00180
512	32,20	9,14	
1024	46,00	12,66	0,00177

C'est au moyen de tableaux semblables, dressés pour chaque acide, qu'Ostwald a établi les valeurs de K correspondant à chacun.

Nous transcrivons ici une partie des résultats.

Nom de l'acide.	K	Nom de l'acide.	K
Formique	0,00214	Trichloracétique	121,0
Acétique	0,00180	Glycolique	0,0152
Propionique	0,00154	Lactique	0,0138
Butyrique	0,00149	Oxypropionique β	0,00311
Isobutyrique	0,00144	Monobromacétique	0,458
Valérique	0,00161	Benzoïque	0,00600
Caproïque	0,00145	Oxybenzoïque ortho.	0,102
Monochloracétique	0,155	Oxybenzoïque méta	0,00867
Dichloracétique	5,14	Oxybenzoïque para	0,0286

Les quelques exemples donnés ici montrent l'influence exercée sur le caractère acide par l'introduction dans la molécule d'éléments ou de radicaux électronégatifs; ils montrent aussi que la place occupée par l'élément ou le groupe substitués a une influence très marquée sur la valeur de K .

La théorie de la dissociation des électrolytes conduit à une conception tout autre que celle à laquelle on est habitué sur ce qui se passe lorsqu'on neutralise un acide par une base.

Soit une solution moyennement étendue d'acide chlorhydrique et une solution équivalente en volume d'hydrate de potasse. L'étude de la conductibilité de ces deux électrolytes démontre qu'ils sont fortement dissociés, même en solutions qui ne sont pas trop étendues.

La liqueur chlorhydrique renferme donc surtout des ions Cl et des

ions H libres; de même la solution potassique contient des ions OH et des ions K.

Le chlorure de potassium qui pourrait résulter de l'union de Cl à K serait de même entièrement dissocié en ions libres (Cl et K), dans la liqueur prise au degré de concentration produit par le mélange à volumes égaux des deux solutions. Il n'y a donc aucune raison d'admettre une combinaison de ces ions. Le résultat du mélange ne peut être que la combinaison des ions OH aux ions H pour donner de l'eau, combinaison qui a pour conséquence le phénomène thermique positif que l'on constate. Si cette interprétation des faits est exacte, la chaleur de neutralisation des acides et des bases doit être indépendante de leur nature et proportionnelle au nombre des molécules d'eau formées.

On a en effet, d'après Thomsen :

						Chaleur de neutralisation.
Pour	ClH	+	NaOH	=	H.OH + (Cl.Na)	137 calories
»	BrH	+	NaOH	=	H.OH + (Br.Na)	137 »
»	IH	+	NaOH	=	H.OH + (I.Na)	137 »
»	AzO ⁵ .H	+	Na.OH	=	H.OH + (AzO ⁵ .Na)	137 »
»	ClO ⁵ .H	+	Na.OH	=	H.OH + (ClO ⁵ .Na)	138 »
»	BrO ⁵ .H	+	Na.OH	=	H.OH + (BrO ⁵ .Na)	138 »
»	IO ⁵ .H	+	Na.OH	=	H.OH + (IO ⁵ .Na)	138 »
»	ClO ⁴ .H	+	Na.OH	=	H.OH + (ClO ⁴ .Na)	141 »
»	Cl.H	+	Li.OH	=	H.OH + (Cl.Li)	137 »
»	2(Cl.H)	+	Ba(OH) ²	=	2(H.OH) + (Cl ² .Ba)	= 2 × 139

La vérification n'est satisfaisante que si l'acide et la base sont fortement dissociés, de telle sorte que l'on puisse négliger la chaleur de dissociation du reste.

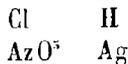
S'il n'en est point ainsi, il faut ajouter aux 135 calories deux termes *a* et *b* représentant les chaleurs de dissociation de l'acide et de la base, car par le fait de la neutralisation on arrive à un sel dont la dissociation est à peu près la même dans tous les cas. On a donc

$$Q = 135 + a + b.$$

Dans les réactions par voie humide si souvent utilisées dans l'analyse qualitative, une solution acide, basique ou saline n'agit sur une solution basique ou saline que par les ions libres que renferment ces deux solutions.

Si par l'union des ions libres mis en présence il peut se former un composé insoluble, celui-ci se précipitera.

Ainsi avec ClH et AzO⁵Ag, on a en présence



Il se précipite ClAg insoluble et la liqueur ne contient plus que AzO^3 et H , ou $\text{AzO}^3 \text{H}$ dissocié.

Dans l'acide chloracétique les ions ne sont pas Cl et $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2$, mais $\text{C}^2\text{H}^2\text{ClO}^2 + \text{H}$. Aussi, en présence du nitrate d'argent, n'a-t-on pas de précipité de chlorure d'argent.

On explique de même pourquoi le ferrocyanure de potassium n'offre pas les réactions ordinaires des sels ferreux et des cyanures. Les produits de sa dissociation dans l'eau ne sont ni Fe , ni Cy , mais FeCy^6 et K^1 .

La différence de couleur observée entre les sels anhydres secs et les sels hydratés ou dissous peut aussi s'expliquer par la dissociation.

Pour qu'un sel de cuivre offre la couleur bleue bien connue, il doit être associé à une certaine quantité d'eau. Ce seraient les ions Cu répandus dans la liqueur qui lui communiqueraient la propriété d'absorber les rayons autres que le bleu.

Dans le sulfate de cuivre hydraté à 5 molécules d'eau, il faudrait admettre déjà une dissociation très marquée, qui va en diminuant à mesure qu'on diminue la quantité d'eau.

Les sels de cobalt anhydres sont bleus, ils deviennent roses en solution. L'expérience suivante peut donner l'explication du fait. Si à une solution bleue de sel cuivrique on ajoute une dose convenable d'acide picrique jaune, on peut lui communiquer une teinte rose tout à fait comparable à celle des sels de cobalt dissous. En admettant que les ions Co colorent la lumière en jaune, le rose serait le résultat produit par l'association du sel non dissocié avec les ions Co dus à la dissociation.

À l'appui de cette idée que la dissociation influe sur la couleur des solutions, on peut citer les expériences de MM. H. Gautier et G. Charpy, qui tendent à démontrer que la coloration variable des solutions d'iode dans divers dissolvants et à diverses températures, coloration variant du brun au violet, est due à un état de dissociation plus ou moins avancé de la molécule d'iode libre qui pour les solutions brunes correspondrait à I^1 et à I^2 pour les solutions violettes. Nernst a appliqué la théorie de la dissociation à l'influence exercée sur la solubilité d'un sel par l'addition d'un second sel ayant avec le premier un ion commun.

La solubilité est limitée par la séparation à l'état solide du sel dissous ; elle est donc régie par les lois de l'équilibre chimique.

Si l'on suppose les électrolytes entièrement dissociés en ions, le produit des masses actives doit être constant et égal au carré de la solubilité du sel sans addition, soit à m_0^2 .

Soit m la solubilité après addition, x la quantité ajoutée exprimée en

gramme-molécules par litre, on a

$$(1) \quad m(m+x) = m_0^2.$$

La dissociation n'étant pas complète, on doit calculer le degré de dissociation par la mesure des conductibilités électriques.

Dans l'exemple numérique cité plus haut, le rapport de dissociation de la solution d'acétate d'argent est $\frac{923}{1075}$ (923 étant la conductibilité pour une concentration de 0,0603 molécule par litre, 1075 celle correspondant à une dilution très grande).

Les molécules non dissociées ne jouant aucun rôle dans le phénomène, nous avons à multiplier les valeurs m_0 , m et x de l'équation (1) par les coefficients d'activité correspondants, ce qui donne

$$(2) \quad m\dot{a}(ma + xa') = m_0^{\circ} \cdot a_0^{\circ}.$$

Nous connaissons $a_0 = \frac{923}{1075}$.

a est le coefficient d'activité de l'acétate d'argent après addition du second sel.

a' le coefficient d'activité du sel ajouté, en présence de l'acétate d'argent.

Ces deux grandeurs sont difficiles à calculer. On tourne l'obstacle en admettant que, pour les sels à métaux monovalents, la conductibilité varie suivant la même loi avec la dilution, c'est-à-dire que des solutions d'égales concentrations sont également dissociées.

L'expérience prouve, de plus, que deux solutions qui ont un ion commun ne changent pas leur état de dissociation par le mélange, lorsqu'elles renferment cet ion dans le même état de concentration. Dans ce cas, la conductibilité du mélange est la moyenne des conductibilités partielles. Ainsi

$$1/2 \text{ KCl} + 1/2 \text{ KI} = 1,0262.$$

Dans un mélange d'acétate d'argent et d'acétate de sodium dissous, ces sels sont dissociés chacun comme ils le seraient respectivement et isolément dans des solutions de concentration égale à $m+x$, m et x étant les concentrations partielles dans la liqueur mixte.

On arrive à ce résultat en prenant $\frac{m}{m+x}$ centimètres cubes du premier liquide et $\frac{x}{m+x}$ centimètres cubes du second, chacun étant à la concentration $m+x$.

On a alors dans l'équation (2) $a = a' =$ coefficient d'activité correspondant à la concentration $m + x$.

En résolvant l'équation (2) par rapport à m , on a

$$m = -\frac{x}{2} + \sqrt{m_0^2 \left(\frac{a_0}{a}\right)^2 + \frac{x^2}{2}},$$

ce qui montre que des quantités équivalentes d'azotate d'argent et d'acétate de sodium doivent abaisser au même degré la solubilité de l'acétate d'argent, résultat qui est, on l'a vu plus haut, confirmé par l'expérience :

x	m après addition d'acétate de soude.	m après addition d'acétate d'argent.	m calculé.
0,061	0,0592	0,0417	0,0595
0,119	0,0280	0,0541	0,0285
0,230	0,0208	0,0195	0,0190

Avec l'acide acétique, qui n'est que faiblement dissocié, une addition de $x = 0,2$ n'abaisse que de 2 pour 100 la solubilité de l'acétate d'argent.

L'effet est assez marqué pour que l'influence exercée par un corps sur la solubilité d'un autre à ion commun puisse servir à mesurer l'état de dissociation de ce corps.

La théorie de la dissociation permet de résoudre certains problèmes, tels que les suivants :

1° Soient a centimètres cubes d'une solution saturée d'un électrolyte binaire de concentration p_1 ; on y ajoute b centimètres cubes d'une solution d'un second électrolyte, ayant avec le premier un ion commun et de concentration p_2 . Il s'agit de calculer quelle est la quantité du premier sel qui se sépare.

Soit p_1' la concentration du premier électrolyte lorsque l'équilibre est établi et $p_1'(a + b)$ la quantité absolue de ce sel restée dans la liqueur.

La concentration du second sel est $p_2 \times \frac{b}{a + b}$, d'où

$$p_1' \left(p_1' + p_2 \frac{b}{a + b} \right) = p_1^2;$$

on tire de là p_1' , et par conséquent $p_1 a - p_1'(a + b)$, c'est-à-dire la dose du premier sel précipité. Si b est assez grand, cette quantité peut être rendue négative; dans ce cas le premier sel se dissout, au lieu de se précipiter.

2° Deux électrolytes binaires solides ayant un ion commun sont en contact avec leurs solutions saturées. Soient p_1 et p_2 les solubilités des

deux sels, p_1' et p_2' les solubilités lorsque les sels sont mélangés. On a

$$p_1^2 = p_1' (p_1' + p_2') \quad \text{et} \quad p_2^2 = p_2' (p_1' + p_2').$$

La solubilité de chaque sel isolé est donc plus faible dans le mélange que lorsqu'il est seul.

ACTION DES ACIDES SUR LES BASES ET SUR LES SELS. — ACTION DES BASES
SUR LES SELS. — ACTION DES SELS SUR LES SELS.

Les acides proprement dits, les bases hydratées et les sels dont nous allons étudier, à un point de vue général, l'action réciproque, se laissent envisager comme des électrolytes binaires. Les phénomènes chimiques auxquels ces corps donnent naissance en réagissant les uns sur les autres reviennent à un échange partiel ou total des ions constitutifs, quelquefois à une combinaison par addition, d'où naissent des sels acides, des sels basiques, des sels doubles.

Nous traiterons dans un paragraphe spécial de l'action des acides anhydres et des bases anhydres ou oxydes métalliques. Ces corps forment en effet des composés d'un ordre particulier et sont bien différents au point de vue chimique des acides hydratés et des bases hydratées. Un oxyde métallique anhydre est à l'hydrate ce que l'éther sulfurique ou oxyde d'éthyle est à l'alcool.

On s'est beaucoup occupé, dès la seconde moitié du xviii^e siècle, des phénomènes chimiques d'où résultent les sels métalliques. C'est des travaux dirigés dans cette voie par Bergmann, Richter, Wenzel, Wollaston, etc., que sont sorties les lois numériques fondamentales de la chimie, lois développées au tome I^{er} de cet ouvrage.

Berthollet a relié toutes ces questions à une théorie très remarquable de l'action chimique, fondée sur l'influence des masses chimiques (produit de l'affinité par la masse du corps) et sur l'intervention d'une force physique étrangère à l'affinité chimique, la cohésion, qui vient modifier les effets de l'affinité dans un sens déterminé.

Cette théorie donnait une explication neuve et originale des phénomènes observés et posait en même temps des règles ou lois permettant de prévoir la marche de la transformation. Ces règles sont encore restées dans la science, sous le nom de *lois de Berthollet*, et servent utilement de guide au chimiste. Quant à la théorie des masses, elle a subi diverses transformations qui permettent de faire entrer les masses actives dans les considérations scientifiques qui prévalent actuellement.

Suivant Berthollet, une quantité b d'une base étant mise en présence des quantités a et a' de deux acides distincts, ayant pour la base donnée

des affinités représentées par α et α' , le poids b de la base se partage entre les deux acides en deux portions, x et $b-x$, proportionnelles aux masses chimiques $\alpha\alpha$ et $\alpha'\alpha'$.

En neutralisant la même dose d'un alcali, tous les acides exercent une force égale : d'où il résulte que les masses chimiques de ces acides qui amènent la neutralisation d'un même poids d'un alcali sont égales. On a donc

$$\alpha\alpha = \alpha'\alpha' = \alpha''\alpha'' \dots$$

Les affinités α , α' , α'' de divers acides pour une même base sont donc en raison inverse des poids de ces acides nécessaires pour amener la neutralisation.

En introduisant dans un même système homogène, une solution aqueuse par exemple, un poids b d'une base et des poids a et a' de deux acides, la base se partage, d'après la loi que nous venons d'énoncer, entre les deux acides, puis les choses restent en équilibre, s'il n'intervient aucune force étrangère à l'affinité.

Le résultat final sera le même, que l'on dissolve séparément les acides a et a' et la base b et que l'on réunisse les trois solutions, ou que l'on verse préalablement la base b dans la solution de l'acide a ou de l'acide a' , pour ajouter ensuite le second acide.

Supposons maintenant qu'une force étrangère à l'affinité chimique puisse entrer en jeu. Que la force de cohésion qui tend à amener la solidification des corps soit assez grande, en s'exerçant sur l'un des produits de la réaction, sur l'un des sels ab ou $a'b$, pour amener la séparation de ce sel à l'état solide, l'équilibre de partage de la base b entre a et a' sera rompu : il pourra se reformer une nouvelle quantité du sel insoluble ab qui se précipitera aussitôt, et ainsi de suite jusqu'à épuisement.

Il en sera de même si l'un des produits est volatil et échappe au système en raison de sa volatilité.

De ces considérations se déduisent les règles suivantes, connues sous le nom de *lois de Berthollet*.

1° Toutes les fois que par l'action d'un acide, d'une base ou d'un sel sur un sel il peut se produire, en présence de l'eau et par voie de déplacement ou de double décomposition, un corps insoluble ou partiellement soluble, la réaction aura lieu.

2° En opérant par voie sèche, la décomposition se produira s'il peut se former un composé volatil dans les conditions où l'on opère.

3° En dehors de ces deux cas, les phénomènes de déplacement ou de double décomposition se produiront en raison des masses chimiques, mais les effets cessent d'être apparents d'une manière immédiate.

La masse chimique de Berthollet qui règle, sans l'intervention de la cohésion, le partage d'une base entre plusieurs acides ou d'un acide entre plusieurs bases, renferme comme facteur l'*affinité*, c'est-à-dire une force spécifique mal définie et dont il est difficile d'apprécier la valeur au moyen d'une unité de mesure.

On arrive à écarter cette notion vague d'affinité et à se prononcer sur la vraie nature de la cause qui provoque les combinaisons chimiques, en ne faisant intervenir que les vitesses de transformation.

La vitesse de réaction entre deux corps est le rapport entre la quantité modifiée dx et le temps dt pendant lequel s'opère cette modification. Elle est proportionnelle aux quantités actives des corps en présence, c'est-à-dire aux quantités de substances actives contenues dans l'unité de volume ou à la concentration. On peut donc écrire

$$\frac{dx}{dt} = V = K \cdot p \cdot q;$$

p et q sont les masses actives des deux corps; elles sont données par les concentrations (quantités dans l'unité de volume); K est un coefficient de vitesse qui dépend de la nature des corps, de la température et d'autres conditions qui influent sur la vitesse.

Lorsque deux réactions peuvent se produire simultanément dans un même système, l'équilibre sera établi lorsque les deux vitesses seront égales.

Dans la théorie de la dissociation des électrolytes développée plus haut, lorsque l'on opère en présence de l'eau, les réactions du genre de celles que nous étudions en ce moment ne se produisent pas immédiatement de l'acide sur la base ou sur le sel, du sel sur le sel, mais entre les ions libres dissociés des électrolytes. Les masses actives ne sont donc pas le nombre des molécules d'acide, de base ou de sel mis en présence, mais le nombre des ions libres résultant de la dissociation. Il faut donc tenir compte dans les calculs du degré de dissociation propre à chaque produit de ce que nous avons appelé *coefficient d'activité*.

M. Berthelot ramène toutes les transformations en général et celles de cet ordre en particulier au *principe du travail maximum*.

Tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur.

Toute réaction chimique susceptible d'être accomplie sans le concours d'un travail préliminaire et en dehors de l'intervention d'une énergie étrangère se produit nécessairement, si elle dégage de la chaleur.

REMARQUE. — Dans le calcul des quantités de chaleur dégagées par une transformation, on doit envisager, autant que possible, les *corps correspondants* dans le système initial et dans le système final, en les prenant sous le même état physique.

D'après ces énoncés de principes, la réaction qui doit se produire dans un cas déterminé peut être prévue d'après les mesures calorimétriques.

Disons tout de suite que les conséquences du principe du travail maximum ont été vérifiées dans un très grand nombre de cas, et là où il a été trouvé en défaut, on a pu le plus souvent arriver à expliquer l'anomalie par des causes perturbatrices spéciales.

Après cet exposé rapide des théories mises en avant par divers savants pour expliquer et prévoir les réactions entre électrolytes, nous étudierons avec quelques détails les divers types de réactions en leur appliquant ces théories.

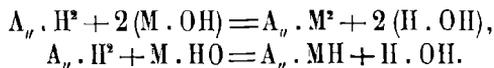
I. — ACTION D'UN ACIDE SUR UNE BASE.

Les divers types de réactions qui peuvent se produire dépendent de la basicité de l'acide et de la valence du métal contenu dans la base.

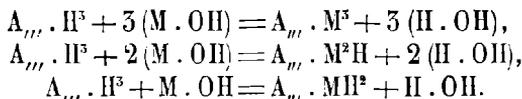
Avec un acide monobasique et un métal monovalent, on a



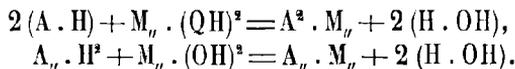
Avec un acide bibasique et une base à métal monovalent :



De même



Avec les bases à métal bivalent, suivant la basicité des acides, on aura



Ces réactions ont lieu dès le contact de l'acide et de la base, que l'on opère en présence ou en l'absence de l'eau; elles s'achèvent pour ainsi dire instantanément et sont toutes exothermiques.

Les acides et les bases étant pris sous le même état (solutions étendues et de même concentration), les chaleurs dégagées par la saturation

d'un équivalent d'un acide monobasique par un équivalent de base sont très rapprochées :

1 molécule équivalent de HCl dans 2 litres de solution
 et 1 molécule équivalent de Na . OH dans 2 litres de solution
 dégagent 13,7 calories (grandes).

On a de même :

pour HCl et K . OH 13,7 calories (grandes)
 — HCl et 1/2 (Ca (OH)²) 14,0,
 — HCl et 1/2 (Ba(OH)²) 13,85,
 — HCl et 1/2 (Sr (OH)²) 14,0.

La formation des bromures et iodures solubles dégage la même quantité de chaleur que la formation des chlorures correspondants.

Celle des sels solubles de lithine et de protoxyde de thallium dégage la même quantité de chaleur que celle des sels de soude correspondants.

Pour AzO ⁵ H et NaOH	on a	13,7
— AzO ⁵ H et K . OH	—	13,8
— AzO ⁵ H et 1/2 (Ca(OH) ²)	—	13,9
— AzO ⁵ H et 1/2 (Ba(OH) ²)	—	13,9
— AzO ⁵ H et 1/2 (Sr(OH) ²)	—	12,9
Pour C ² H ³ O ² . H et Na . OH	on a	13,3
— C ² H ³ O ² . H et K . OH	—	13,3
— C ² H ³ O ² . H et 1/2 (Ca(OH) ²)	—	13,4
— C ² H ³ O ² . H et 1/2 (Ba(OH) ²)	—	13,3
— C ² H ³ O ² . H et 1/2 (Sr(OH) ²)	—	13,3
Pour CHO ² . H et Na . OH	on a	13,4
— CHO ² . H et K . OH	—	13,4
— CHO ² . H et 1/2 (Ca(OH) ²)	—	13,5
— CHO ² . H et 1/2 (Ba(OH) ²)	—	13,5
— CHO ² . H et 1/2 (Ca(OH) ²)	—	13,5

(Berthelot, *Annuaire du Bureau des Longitudes.*)

Chaleurs de neutralisation des principaux acides monobasiques par la soude, d'après Thomsen. Chaque molécule de NaOH ou de l'acide est dissoute dans 200 molécules ou 3600 grammes d'eau.

FlH	16,27	IH	13,68
ClH	13,74	ClO ³ . H	13,76
BrH	13,75	BrO ³ . H	13,78

$\text{IO}^3 \cdot \text{H} \dots\dots\dots$	13,81	$\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^3 \cdot \text{H} \dots\dots\dots$	13,48
$\text{AzO}^3 \cdot \text{H} \dots\dots\dots$	13,68	$\text{SO}^1 \begin{cases} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{H} \end{cases} \dots\dots\dots$	13,46
$\text{ClO}^3 \cdot \text{H} \dots\dots\dots$	14,58	$\text{C}^2\text{H}^2\text{ClO}^3 \cdot \text{H} \dots\dots\dots$	14,28
$\text{ClO}^4 \cdot \text{H} \dots\dots\dots$	14,08	$\text{C}^2\text{HCl}^3\text{O}^2 \cdot \text{H} \dots\dots\dots$	14,83
$\text{CHO}^2 \cdot \text{H} \dots\dots\dots$	13,45	$\text{C}^2\text{Cl}^3\text{O}^2 \cdot \text{H} \dots\dots\dots$	13,92
$\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2 \cdot \text{H} \dots\dots\dots$	13,40		

Chaleurs de neutralisation d'un équivalent des diverses bases hydratées par un acide monobasique.

$\text{HCl} + \text{Li} \cdot \text{OH} \dots\dots\dots$	13,84
$\text{HCl} + \text{Na} \cdot \text{OH} \dots\dots\dots$	13,74
$\text{HCl} + \text{K} \cdot \text{OH} \dots\dots\dots$	13,75
$\text{HCl} + \text{Th} \cdot \text{OH} \dots\dots\dots$	22,17 ¹
$\text{HCl} + \frac{\text{Ba} \cdot (\text{OH})^2}{2} \dots\dots\dots$	15,89
$\text{HCl} + \frac{\text{Sr} \cdot (\text{OH})^2}{2} \dots\dots\dots$	13,81
$\text{HCl} + \frac{\text{Ca} \cdot (\text{OH})^2}{2} \dots\dots\dots$	15,95

Il résulte évidemment de ces nombres que les différences dans les chaleurs de neutralisation des acides monobasiques par 1 équivalent des diverses bases solubles sont très faibles, à moins qu'il n'intervienne des phénomènes spéciaux, tels que la précipitation.

Les bases alcalines et alcalino-terreuses sont donc, au point de vue thermique, équivalentes les unes des autres par rapport à un même acide.

Les acides monobasiques sont également équivalents au point de vue thermique vis-à-vis d'une base soluble.

En d'autres termes, l'effet thermique est proportionnel au nombre des molécules d'eau formées dans la réaction. Ostwald, dans sa théorie de la dissociation, s'appuie sur cette loi pour en tirer des conséquences dont nous avons déjà parlé plus haut.

D'après ce savant, le nombre 13,7 représenterait la chaleur de formation de $\text{H} \cdot \text{OH}$ à partir de H et OH sous forme d'ions. Il considère les

1. L'hydrate thallique donne un résultat notablement plus fort, en raison de la séparation du chlorure, sous forme de précipité insoluble. Nous verrons plus loin que cet oxyde, comparé aux autres par rapport à l'acide sulfurique, donne les mêmes résultats qu'eux :

$\text{AzO}^3 \cdot \text{H} + \text{Na} \cdot \text{OH} \dots\dots\dots$	13,68
$\text{AzO}^3 \cdot \text{H} + \text{K} \cdot \text{OH} \dots\dots\dots$	13,77
$\text{AzO}^3 \cdot \text{H} + \text{Th} \cdot \text{OH} \dots\dots\dots$	13,69
$\text{AzO}^3 \cdot \text{H} + \frac{\text{Ba} \cdot (\text{OH})^2}{2} \dots\dots\dots$	14,13

acides et les bases comme en grande partie dissociés en leurs ions, et le phénomène de neutralisation consisterait uniquement en la formation d'eau (1 molécule pour 1 équivalent d'acide réagissant sur 1 équivalent de base). Les légères différences observées dans les chaleurs de neutralisation seraient dues aux différences dans l'état de dissociation d'un acide à l'autre ou d'une base à l'autre. En réalité, la chaleur de neutralisation serait donnée par

$$C = 13,7 + a + b,$$

a et b représentant les phénomènes thermiques correspondant au passage de l'état où le sel est peu dissocié à l'état de dissociation totale, pour l'acide et pour la base. Si la base employée est complètement dissociée, c'est-à-dire si $b = 0$, la différence a entre C et 13,7 représenterait la chaleur de dissociation de l'acide.

Le fait que pour les acides acétique, formique, propionique, butyrique, valérique, qui ne sont presque pas dissociés dans les conditions de dilution des mesures calorimétriques, et pour lesquels le rapport de dissociation déterminé par M. Ostwald lui-même ne dépasse pas 0,5 pour 100, la chaleur de neutralisation est très voisine de celle que donnent les acides chlorhydrique et azotique envisagés comme dissociés dans la proportion de 85 à 90 pour 100, montre nettement que l'état de dissociation révélé par la marche des conductibilités n'exerce pas d'influence sur le phénomène thermique de neutralisation. Il suffit de mettre en présence les deux résultats suivants pour en être convaincu :

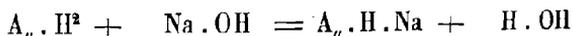
La chaleur de neutralisation de l'acide trichloracétique dissocié dans la proportion de 78 pour 100 est égale à 13,9 calories.

La chaleur de neutralisation de l'acide valériannique dissocié dans la proportion de 0,4 pour 100 est égale à 14,0 calories.

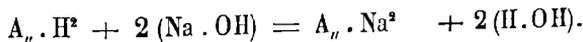
Le terme a est donc ici égal à zéro et rien ne permet d'affirmer que, dans les cas où C diffère sensiblement de 13,7, la différence soit due à l'état de dissociation plutôt qu'à une autre cause de perturbation.

Examinons maintenant ce qui se passe avec les acides bibasiques, contenant 2 atomes d'hydrogène susceptibles d'être échangés contre un métal.

Selon que sur 1 molécule d'un semblable acide on fait réagir 1 ou 2 molécules (équivalents) d'hydrate de potasse ou de soude, on a



et

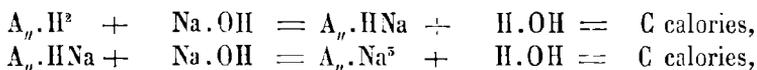


La première réaction produit un sel acide, la seconde un sel neutre.

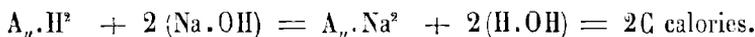
Il semble que la molécule de l'acide bibasique se comporte comme 2 molécules soudées d'acides monobasiques. En est-il tout à fait ainsi? Les chaleurs de neutralisation vont nous donner à cet égard des renseignements très précieux et nouveaux.

Les expériences thermiques conduisent à partager les acides bibasiques en trois catégories.

La première comprend les acides bibasiques qui, comme l'acide fluosilicique $\text{SiF}_6 \cdot \text{H}^2$ et l'acide chloroplatinique $\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}^2$, donnent sensiblement la même quantité de chaleur lorsqu'on sature par 1 équivalent de soude ou de potasse la première ou la seconde fonction acide. On a



et



Pour les acides de la seconde catégorie, dans laquelle viennent se ranger les acides sulfurique $\text{SO}_4 \cdot \text{H}^2$, sélénique $\text{SeO}_4 \cdot \text{H}^2$, oxalique $\text{C}^2\text{O}^4 \cdot \text{H}^2$ et tartrique $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6 \cdot \text{H}^2$, l'action du premier équivalent d'alcali produit moins de chaleur que celle du second équivalent. La différence peut varier de 0,45 à 1,88, comme le montre le tableau suivant :

Na. OH	$\text{SO}_4 \cdot \text{H}^2$	$\text{SeO}_4 \cdot \text{H}^2$	$\text{C}^2\text{O}^4 \cdot \text{H}^2$	$\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6 \cdot \text{H}^2$
1 ^{re} mol. équiv.	14,750	14,760	13,840	12,440
2 ^e mol. équiv.	16,630	15,630	14,430	12,870

La troisième catégorie, comprenant les acides sulfureux, sélénieux, carbonique et borique, offre le phénomène inverse, avec une différence variant de 1,850 à 2,770 :

Na. OH	Acide sulfureux.	Acide sélénieux.	Acide carbonique.	Acide borique.
1 ^{re} mol. équiv.	15,870	14,770	11,020	11,100
2 ^e mol. équiv.	13,100	12,250	9,170	8,910

L'acide chromique, l'acide phosphoreux et l'acide succinique présentent des phénomènes du même ordre.

Les sels normaux des acides de la seconde catégorie donnent lieu à une absorption de chaleur lorsqu'on les combine avec l'acide libre; les sels normaux des acides de la troisième catégorie dégagent au contraire de la chaleur par le fait de leur combinaison avec l'acide libre (en solutions étendues).

On retrouve dans les acides tribasiques des particularités du même genre :

Les acides citrique et aconitique se comportent comme l'acide sulfurique.

Les acides phosphorique et arsénique normaux se rattachent à la troisième catégorie.

Na. OH	Acide aconitique.	Acide citrique.	Acide arsénique.	Acide phosphorique.
1 ^{re} mol.	12,850	12,670	14,980	14,850
2 ^e mol.	12,950	12,771	12,590	12,250
3 ^e mol.	13,350	15,540	8,340	6,950

Les différences que nous venons de signaler trouvent facilement leur explication dans la structure de l'acide bibasique ou de l'acide tribasique.

Sans chercher à préciser, nous pouvons dire que dans un acide bibasique $A_n \cdot H^2$ les 2 atomes d'hydrogène peuvent être symétriquement disposés dans la molécule ; rien ne les distinguant l'un de l'autre, les chaleurs dégagées lors de la substitution de Na à H devront être équivalentes. Si, au contraire, la structure de l'acide est telle, que les liens qui rattachent l'un des atomes d'hydrogène au reste de la molécule acide diffèrent de ceux qui rattachent l'autre atome, on comprend aisément que les chaleurs dégagées par la substitution de Na à H peuvent n'être pas les mêmes.

On voit donc que les acides polybasiques ne vérifient qu'exceptionnellement la loi de proportionnalité des chaleurs de neutralisation aux nombres des molécules d'eau formées et que les développements de la théorie des dissociations qu'Ostwald a cru trouver de ce côté (*Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. III, p. 588), ne reposent pas sur des bases bien solides.

M. Thomsen a déterminé pour un certain nombre d'acides ce qu'il appelle l'*avidité*. En prenant comme unité d'avidité celle de l'acide chlorhydrique, les nombres ci-joints donnent le rapport de partage de 1 équivalent de soude entre 1 équivalent d'acide chlorhydrique et 1 équivalent de l'acide dont il est question. Nous avons déjà vu que ce sont en réalité des coefficients de vitesse de réaction.

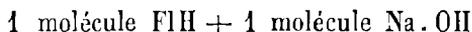
Ainsi l'avidité de l'acide sulfurique (1/2 molécule ou 1 equiv.) étant 0,49, celle de l'acide chlorhydrique étant 1, 1 molécule de soude se partagerait entre 1 molécule d'acide chlorhydrique (Cl H) et 1/2 molécule d'acide sulfurique $\left(\frac{SO^2 H^2}{2}\right)$ dans le rapport des nombres 1 : 0,49.

Noms des acides.		Avidité.
1 mol.	Acide azotique.	AzO^5H 1,00
1 mol.	Acide chlorhydrique . . .	ClH 1,00
1 mol.	Acide bromhydrique . . .	BrH 0,89
1 mol.	Acide iodhydrique	IH 0,79
1/2 mol.	Acide sulfurique.	$\frac{SO^4H^2}{2}$ 0,49
1/2 mol.	Acide sélénique	$\frac{SeO^4H^2}{2}$ 0,45
1 mol.	Acide trichloracétique. . .	$C^2H^2ClO^2.H$ 0,56
1/3 mol.	Acide phosphorique	PhO^4H^3 0,25
1/2 mol.	Acide oxalique	$\frac{C^2O^4H^2}{2}$ 0,24
1 mol.	Acide monochloracétique	$C^2H^2ClO^2.H$ 0,09
1 mol.	Acide fluorhydrique	$Fl.H$ 0,05
1/2 mol.	Acide tartrique	$\frac{C^4H^4O^6.H^2}{2}$ 0,05
1/3 mol.	Acide citrique.	$\frac{C^3H^5O^7.H^3}{3}$ 0,05
1 mol.	Acide acétique	$C^2H^3O^2.H$ 0,03

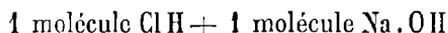
Suivant Thomsen, il n'existe aucune relation entre ce qu'il appelle l'avidité, qui est un rapport de partage, et la chaleur de neutralisation. Ainsi l'acide fluorhydrique possède la plus forte chaleur de neutralisation, 16,270 calories au lieu de 13,740 que donne l'acide chlorhydrique, tandis que son avidité n'est représentée que par 0,05.

Les résultats de Thomsen conduiraient à infirmer le principe du travail maximum.

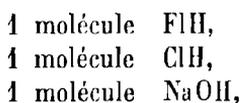
Si, en effet,



donnent 16,270, tandis que



donnent 13,740 calories, en mettant en présence



l'acide fluorhydrique seul devrait se saturer en raison du principe du

travail maximum, tandis que c'est précisément l'inverse qui semble résulter de l'expérience de Thomsen.

M. Berthelot, en se fondant sur ses nombreuses déterminations calorimétriques, n'accepte aucune des conclusions de Thomsen en ce qui touche les coefficients d'avidité. Il considère cette donnée comme superflue.

La constance de la valeur numérique de ce coefficient pour un couple donné d'acides est contredite par les expériences faites en présence de diverses quantités d'eau.

Ainsi, la répartition de la potasse entre les acides sulfurique et azotique, ou sulfurique et chlorhydrique, varierait suivant la quantité d'eau qui concourt à la réaction.

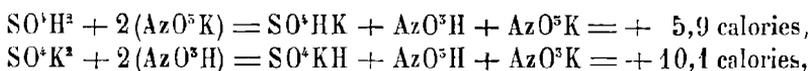
L'étude thermique de la réaction des acétates, des tartrates, des oxalates sur divers acides, tels que les acides sulfurique, oxalique, tartrique, conduit à des valeurs de l'avidité variant avec la nature des couples d'acides employés pour les calculer.

M. Berthelot s'est ensuite proposé d'établir par des expériences que tous les effets observés peuvent être prévus et calculés numériquement, d'après les quantités de chaleur mises en jeu et conformément au principe du travail maximum. Il fait observer que, pour arriver à ce résultat, il ne suffit pas de tenir compte dans le calcul des effets thermiques de neutralisation de chacun des acides du couple, tels qu'ils résultent des mesures calorimétriques effectuées, mais des chaleurs de réaction des corps pris à l'état anhydre et calculées d'après la proportion réelle des sels acides existant dans les liqueurs¹.

1 équivalent, $\frac{\text{SO}^3\text{H}^2}{2}$, d'acide sulfurique monohydraté versé sur 1 équivalent d'azotate de potasse, AzO^5K , dégage de la chaleur et met de l'acide azotique en liberté.

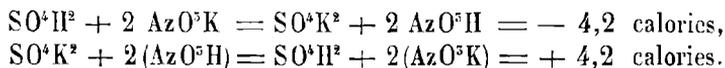
1 équivalent d'acide azotique monohydraté, AzO^5H , mélangé à 1 équivalent de sulfate neutre de potassium, développe de la chaleur.

Ces réactions inverses, toutes deux exothermiques, s'expliquent par la production, dans l'un et l'autre cas, d'un composé intermédiaire, le bisulfate de potasse, dont la formation dans les deux cas est exothermique :



1. Les expériences discutées par M. Berthelot s'appliquent à des couples d'acides contenant au moins un acide bibasique. Nous ne pouvons suivre l'éminent savant dans tous les détails de son exposé et nous nous contenterons de fournir un exemple de discussion.

tandis que le déplacement donnerait pour



Les effets observés dans les dissolutions s'expliquent et se calculent en admettant que les réactions sont les mêmes en principe et en tenant compte, en outre, de la décomposition progressive que le bisulfate éprouve en présence de l'eau ; il convient de plus d'observer que la réaction nécessaire de l'azotate alcalin sur l'acide sulfurique libre formé par l'action de l'eau sur le bisulfate engendre une certaine portion de sulfate neutre qui limite la décomposition du bisulfate et empêche cette décomposition de reproduire indéfiniment l'acide sulfurique à mesure qu'il disparaît sous l'influence d'un sel antagoniste. Ce dernier point constitue le nœud de toute l'explication.

En faisant varier l'eau dans les systèmes de réaction, M. Berthelot a trouvé :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\text{SO}^4\text{K}^2}{2} \text{ à 1 litre} + \text{AzO}^5\text{H} \text{ à 1 litre} = - 1,81 \\ \text{AzO}^5\text{K} \text{ à 1 litre} + \frac{\text{SO}^4\text{H}^2}{2} \text{ à 1 litre} = - 0,07 \\ \frac{\text{SO}^4\text{K}^2}{2} \text{ à 2 litres} + \text{AzO}^5\text{H} \text{ à 2 litres} = - 1,78 \\ \text{AzO}^5\text{K} \text{ à 2 litres} + \frac{\text{SO}^4\text{H}^2}{2} \text{ à 2 litres} = + 0,19 \\ \frac{\text{SO}^4\text{K}^2}{2} \text{ à 4 litres} + \text{AzO}^5\text{H} \text{ à 4 litres} = - 1,60 \\ \text{AzO}^5\text{K} \text{ à 4 litres} + \frac{\text{SO}^4\text{H}^2}{2} \text{ à 4 litres} = + 0,24 \\ \frac{\text{SO}^4\text{K}^2}{2} \text{ à 10 litres} + \text{AzO}^5\text{H} \text{ à 10 litres} = - 1,50 \\ \text{AzO}^5\text{K} \text{ à 10 litres} + \frac{\text{SO}^4\text{H}^2}{2} \text{ à 10 litres} = + 0,15 \end{array} \right.$$

Ainsi la réaction se maintient pareille quelle que soit la dilution.

Les conclusions du mémoire de M. Berthelot sont les suivantes :

1° La distribution d'une base entre deux acides peut être prévue si l'on connaît la chaleur que les acides séparés de l'eau dégagent en s'unissant à la base, et l'action ultérieure que l'eau exerce tant sur les acides que sur chacun des composés formés à l'abri de l'eau.

2° En général, un acide monobasique déplace vis-à-vis d'une base

donnée un autre acide monobasique qui dégage moins de chaleur que lui en s'unissant à cette base, les sels formés étant tous deux solubles dans la quantité d'eau employée.

3° Un acide monobasique et un acide bibasique étant mis en présence d'une base donnée, on peut prévoir à priori la formation de deux sels neutres antagonistes et de un ou de plusieurs sels acides.

4° Si l'un des sels neutres répond à un dégagement de chaleur plus grand que celui que développerait soit la formation du sel neutre antagoniste, soit celle des sels acides, l'expérience prouve qu'un tel sel se forme d'une manière exclusive (acide sulfurique et acétate de soude à équivalents égaux — acide tartrique et acétates alcalins). Dans d'autres cas, c'est l'acide bibasique qui est déplacé par l'acide monobasique (acides azotique ou chlorhydrique et oxalate neutre).

5° Si le sel acide représente par sa formation le maximum de chaleur, c'est lui qui prend naissance (acides azotique ou chlorhydrique et sulfate alcalin).

6° Enfin deux acides bibasiques et une base peuvent à priori donner deux sels neutres et deux sels acides. Si la formation de l'un des sels neutres dégage plus de chaleur qu'aucun autre, il se forme exclusivement, même en présence de l'eau (acide sulfurique opposé à l'acide tartrique).

La statique des dissolutions salines est réglée, suivant M. Berthelot, par la chaleur dégagée dans les réactions entre les sels et les acides, isolés du dissolvant, mais pris dans l'état réel de combinaison chimique définie, sous lequel chacun d'eux existerait séparément au sein du même dissolvant, les acides et les sels étant d'ailleurs comparés dans des états physiques semblables (Berthelot, *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. XXX, p. 456).

Il est à remarquer que la chaleur dégagée dans la formation des sels métalliques varie notablement avec la concentration; elle est plus grande en l'absence d'eau que dans les liqueurs diluées.

Malgré les critiques que lui avait adressées M. Berthelot, M. Thomsen maintient ses conclusions en ce qui touche le partage d'un équivalent de soude entre un équivalent d'acide chlorhydrique et un équivalent d'acide sulfurique; il retrouva le rapport de partage $\frac{2}{3}$ pour ClH et $\frac{1}{3}$ pour $\frac{\text{SO}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}}{2}$, en opérant à des températures comprises entre 7°,5 et 25° et à des concentrations variant de 50 molécules d'eau (900 gr.) à 300 molécules (5400 gr.) pour 2 équivalents d'acides.

En partageant d'avance la soude entre ClH et $\frac{\text{SO}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}}{2}$ dans le rap-

port de $\frac{2}{3}$ NaOH pour ClH et $\frac{1}{5}$ NaOH pour $\frac{SO^4H^2}{2}$, la réunion des deux liqueurs ne produit aucun phénomène thermique.

La question étant encore controversée entre ces deux savants éminents, que l'on peut considérer comme les fondateurs de la thermo-chimie moderne, nous avons dû mettre sous les yeux du lecteur les pièces du procès.

On peut se demander, en effet, si le principe du travail maximum qui, comme nous l'avons dit plus haut, se vérifie dans un grand nombre de cas, peut et doit être appliqué toujours d'une façon absolue et dans toute sa rigueur.

Sans doute, tant qu'un système renferme de l'énergie latente, il peut se modifier en perdant cette énergie qui se manifeste sous forme de chaleur. Mais toute réaction chimique doit-elle aller fatalement jusqu'à la perte totale de l'énergie latente du système? L'expérience répond ici positivement non.

Il se peut donc que dans une solution diluée les choses ne se passent pas de la même manière qu'avec les corps privés d'eau, et vouloir employer comme déterminante du phénomène la réaction sèche, c'est négliger sans justification suffisante l'influence de l'eau et de la dilution.

Du reste, nous l'avons vu plus haut, le coefficient d'activité n'est autre chose qu'un coefficient de vitesse. Son existence cadre très bien avec les lois d'équilibre entre deux réactions antagonistes.

M. Thomsen a pu négliger, dans certaines de ses déterminations des coefficients d'activité, des réactions secondaires, telles que la production des sels acides. L'introduction de ces causes perturbatrices dans les calculs modifiera dans une certaine mesure la valeur de ces coefficients, mais nous ne pensons pas que la réalité de ces coefficients d'avidité soit infirmée pour cela.

II. — ACTION D'UN ACIDE SUR UN SEL.

Ajouter un acide à un sel neutre revient à mettre en présence dans un système une base et une quantité d'acide plus grande que celle nécessaire à la saturation. Nous rentrons donc dans le cas déjà discuté plus haut du partage d'une base entre deux acides.

Si l'acide ajouté est le même que celui déjà combiné, il peut se former un sel acide. Avec les acides bibasiques et leurs sels neutres la combinaison s'effectue toujours et est accompagnée de dégagement de chaleur, si on prend les corps sans eau, comme il est facile de le voir pour la

formation du bisulfate de soude à partir du sulfate neutre et de l'acide sulfurique monohydraté.

On a, en effet, d'après les déterminations de Thomsen :

$$\begin{aligned} \text{SO}^{\text{s}}\text{H}^{\text{s}} + n \cdot \text{Aq} &= + 17,850, \\ 2(\text{NaOH}) + n \text{Aq} &= + 19,880, \\ \text{SO}^{\text{s}}\text{H}^{\text{s}} \cdot \text{Aq} + 2(\text{NaOH} \cdot \text{Aq}) &= + 51,568, \\ \text{SO}^{\text{s}}\text{Na}^{\text{s}} + n \text{Aq} &= + 0,460. \end{aligned}$$

En appliquant la méthode de calcul suivie en thermochimie et fondée sur le principe que la chaleur dégagée ne dépend que de l'état initial et de l'état final, on trouve que la chaleur de formation de $\text{SO}^{\text{s}}\text{Na}^{\text{s}}$ à partir de $\text{SO}^{\text{s}}\text{H}^{\text{s}}$ et de $2(\text{NaOH})$ est égale à

$$17,850 + 19,880 + 51,568 - 0,460 = 68,538.$$

On trouve de même pour la formation du bisulfate $\text{SO}^{\text{s}}\text{HNa}$, à partir de $\text{SO}^{\text{s}}\text{H}^{\text{s}}$ et de NaOH ,

$$17,850 + 9,940 + 14,754 - 11,90 = 41,354.$$

En effet, $2\text{SO}^{\text{s}}\text{H}^{\text{s}} + 2(\text{NaOH})$ donnant $2(\text{SO}^{\text{s}}\text{NaH})$ produisent une quantité de chaleur que l'on peut décomposer ainsi :

1° On combine $\text{SO}^{\text{s}}\text{H}^{\text{s}}$ à $2(\text{NaOH})$, ce qui dégage 68,538 calories;

2° On combine $\text{SO}^{\text{s}}\text{H}^{\text{s}}$ à $\text{SO}^{\text{s}}\text{Na}^{\text{s}}$, ce qui dégage X calories.

Le résultat thermique est égal à celui qui résulte de l'action de $2\text{SO}^{\text{s}}\text{H}^{\text{s}}$ sur $2(\text{NaOH})$, soit 82,608.

On a donc

$$(\text{SO}^{\text{s}}\text{H}^{\text{s}}) + \text{SO}^{\text{s}}\text{Na}^{\text{s}} = 82,608 - 68,538 = 14,070.$$

Cependant nous avons vu plus haut que l'addition d'acide sulfurique dilué à une solution diluée de sulfate de soude neutre provoque un abaissement très marqué de température :

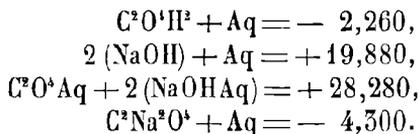
$$\text{SO}^{\text{s}}\text{H}^{\text{s}} \cdot \text{Aq} + \text{SO}^{\text{s}}\text{Na}^{\text{s}}\text{Aq} = - 1,876 \text{ calories.}$$

Dans ce cas, en effet, il doit y avoir coexistence de réactions de signes contraires. La réaction qui absorbe de la chaleur ne peut être que la décomposition des hydrates d'acide sulfurique contenus dans la solution étendue de cet acide en $\text{SO}^{\text{s}}\text{H}^{\text{s}}$ et Aq ; la valeur thermique de cette réaction doit être supérieure à la chaleur de combinaison de $\text{SO}^{\text{s}}\text{H}^{\text{s}}$ avec $\text{SO}^{\text{s}}\text{Na}^{\text{s}}$.

Cet exemple montre combien est délicate la discussion des résultats

des expériences thermo-chimiques et combien il faut être réservé dans les conclusions qu'on en tire.

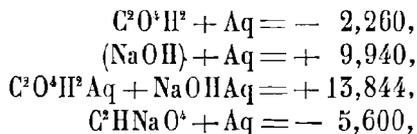
Prenons encore un second exemple du même genre :



On a

$$\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2 + 2 (\text{NaOH}) = - 2,260 + 19,880 + 28,280 + 4,300 = 50,200$$

Pour le bioxalate on a



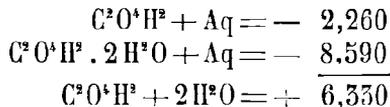
d'où

$$\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2 + \text{NaOH} = 9,940 + 13,844 + 5,600 - 2,260 = 27,124,$$

nombre qui n'est pas très éloigné de la moitié du premier :

$$\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2 + \text{C}^2\text{O}^4\text{Na}^2 = 2 \times 27,124 - 50,200 = 4,05.$$

Or l'addition d'une solution d'acide oxalique à une solution d'oxalate neutre provoque un abaissement de température qui ne peut s'expliquer que par la dissociation préalable d'un hydrate défini d'acide oxalique $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, phénomène endothermique qui compense et au delà la chaleur de combinaison de $\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2$ avec $\text{C}^2\text{O}^4\text{Na}^2$. En effet,

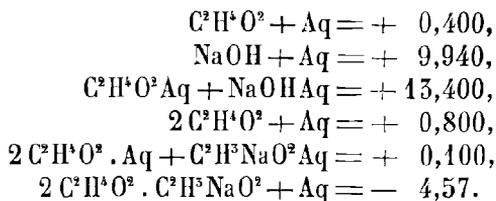


Ces exemples étaient intéressants à discuter, car ils montrent nettement que c'est à bon droit que M. Berthelot faisait ressortir la nécessité de rapporter les chaleurs de réaction aux corps secs. En ne tenant compte que des résultats fournis par les solutions étendues, on était faussement conduit à admettre que la formation des bisulfates ou des bioxalates aux dépens des acides libres et des sels neutres représente des phénomènes endothermiques.

Les acides bibasiques ne sont pas les seuls capables de s'unir à leurs

sels neutres correspondants. Nous retrouvons cette propriété, à des degrés plus ou moins marqués, chez certains acides monobasiques, tels que l'acide acétique et surtout l'acide fluorhydrique.

Lorsqu'on dissout l'acétate de soude sec dans l'acide acétique cristallisable, à chaud, il se sépare par le refroidissement des cristaux définis auxquels M. Berthelot assigne la formule $2\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^5\text{NaO}^2$ et qui absorbent, en se dissolvant dans un grand excès d'eau, 4,67 calories. On a



On calcule facilement pour



et pour



Ici le phénomène est très faiblement exothermique; mais il faut observer que les calculs sont établis en prenant comme point de départ l'acide acétique cristallisable fondu. Or dans sa combinaison avec $\text{C}^2\text{H}^5\text{NaO}^2$ il se change en solide en dégageant sa chaleur latente de fusion, qui est voisine de 1,500 à 2,5, ce qui rend le phénomène plus exothermique encore.

La faible chaleur dégagée dans la formation de ces acétates acides explique leur peu de stabilité. On sait en effet que la chaleur les résout en acide acétique et acétate neutre et que l'eau les dédouble également.

Quant aux autres phénomènes résultant de l'action d'un acide sur un sel dont l'acide est distinct du premier, ils rentrent dans les cas déjà discutés.

III. — ACTION DES BASES SUR LES SELS.

Nous avons vu que les bases alcalines et alcalino-terreuses, y compris l'oxyde de thallium, sont équivalentes au point de vue thermique lorsqu'on les sature par un même acide, si l'on opère en solutions assez étendues pour que le sel formé ne puisse pas se séparer à l'état solide.

Pour l'acide sulfurique, la chaleur de neutralisation par équivalent ou

1/2 molécule est en moyenne de 15,575 calories pour LiOH, NaOH, KOH, TlOH, $\frac{\text{Ba}(\text{OH})^2}{2}$, $\frac{\text{Sr}(\text{OH})^2}{2}$, $\frac{\text{Ca}(\text{OH})^2}{2}$.

Pour 1 molécule-équivalent d'acide chlorhydrique elle est en moyenne de 13,820 pour les mêmes bases.

Pour 1 molécule-équivalent d'acide azotique elle est en moyenne de 13,819.

Les chaleurs de neutralisation par l'ammoniaque sont sensiblement plus faibles :

14,075 pour l'acide sulfurique,
12,270 pour l'acide chlorhydrique,
12,320 pour l'acide azotique.

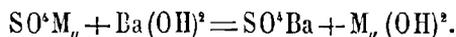
La baryte et l'acide sulfurique donnent un nombre plus fort, 16,448, dû à la séparation sous forme solide du sulfate de baryte.

Il en est de même avec ClH et TlOH, lorsque les liqueurs sont assez concentrées pour permettre la précipitation de la majeure partie du chlorure peu soluble; on trouve dans ce cas 23,840, au lieu de 13,740.

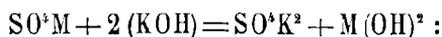
Il résulte de ces données que, si l'on met en présence de 1 molécule d'un sel alcalin ou alcalino-terreux 1 molécule d'une base alcaline ou alcalino-terreuse, dans des conditions telles qu'il ne puisse pas se former de précipité, il ne doit se développer aucun phénomène thermique, et rien ne viendra marquer s'il y a eu partage ou non de l'acide entre les deux bases. D'autre part, il n'y a aucune raison de ne pas supposer que ce partage s'effectue dans un rapport déterminé par les vitesses de réaction des deux bases sur l'acide ou en raison de ce que l'on pourrait appeler les avidités relatives des deux bases.

Afin de pouvoir aborder l'influence des bases sur d'autres sels que les sels alcalins et alcalino-terreux, il nous faut établir les chaleurs de neutralisation des bases autres que les alcalis et les bases alcalino-terreuses. M. Thomsen a fait un travail étendu sur les hydroxydes de la série magnésienne [Mg, Mn, Ni, Co, Fe, Cd, Zn, Ca] en déterminant les phénomènes thermiques résultant de l'action soit de l'hydrate de baryte, soit de l'hydrate de potasse sur les sulfates de ces métaux.

On a dans le premier cas



Les deux produits se précipitent, et



l'hydroxyde magnésien se sépare seul.

Dans les deux cas la chaleur de neutralisation de l'hydroxyde par SO^4H^2 est égale à la différence entre la chaleur de formation de SO^4Ba ou de SO^4K^2 et la chaleur de réaction correspondant à 1 molécule.

La concordance des deux séries est satisfaisante.

Chaleur de neutralisation par SO^4H^2 de	Avec $\text{Ba}(\text{OH})^2$	Avec 2 (KOH)
$\text{Mg}(\text{OH})^2$	31,056	31,376
$\text{Mn}(\text{OH})^2$	26,592	26,376
$\text{Ni}(\text{OH})^2$	26,268	25,956
$\text{Co}(\text{OH})^2$	24,672	25,400
$\text{Fe}(\text{OH})^2$	24,892	24,948
$\text{Cd}(\text{OH})^2$	23,824	24,222
$\text{Zn}(\text{OH})^2$	23,468	23,552
$\text{Cu}(\text{OH})^2$	18,440	18,912

nombres qu'il faut diviser par 2 pour avoir la chaleur de neutralisation d'un seul équivalent.

On voit que la chaleur de neutralisation de la magnésie par l'acide sulfurique est très voisine de celle des alcalis, 15,528 au lieu de 15,644.

Si cependant on diminue cette chaleur de celle qui correspond au passage de l'état liquide à l'état de précipité, on arrive à un résultat plus faible. Avec l'acide chlorhydrique la chaleur de neutralisation de ces bases est moins grande que pour l'acide sulfurique, comme cela arrive pour KOH , . . . , $\text{Ba}(\text{OH})^2$, etc.

Chaleur de neutralisation de	Par 2 ClH^1Aq	Par 2 $(\text{AzO}^5\text{H})\text{Aq}$
$\text{Mg}(\text{OH})^2$	27,687	27,635
$\text{Mn}(\text{OH})^2$	22,955	22,903
$\text{Ni}(\text{OH})^2$	22,585	22,531
$\text{Co}(\text{OH})^2$	21,143	21,091
$\text{Fe}(\text{OH})^2$	21,390	21,339
$\text{Cd}(\text{OH})^2$	20,295	20,243
$\text{Zn}(\text{OH})^2$	19,881	19,829
$\text{Ca}(\text{OH})^2$	14,911	14,859

L'ordre respectif est donc maintenu, bien que les valeurs absolues soient plus faibles.

Pour l'acide acétique on a trouvé :

Chaleurs de neutralisation de	Par 2 $(\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2)\text{Aq}$
$\text{Zn}(\text{OH})^2$	18,026
$\text{Cu}(\text{OH})^2$	12,824
$\text{Na}^2\text{O}^2\text{H}^2\text{Aq}$	26,608

On remarquera que la différence entre les chaleurs de neutralisation par $\text{SO}^4\text{H}^2\text{Aq}$ et celles correspondant au même métal par 2ClHAq sont constantes et dépendent par conséquent de la nature des deux acides. Cette différence est en moyenne de 3,550 calories et se retrouve lorsqu'on compare les sulfates aux nitrates.

La chaleur de neutralisation de PbO anhydre très divisé par un excès d'acide azotique étendu est égale à 17,775, soit 8,887 par équivalent. Avec un excès d'acide acétique étendu on a trouvé 15,468, soit 7,734 par équivalent.

L'oxyde de plomb formant des sels basiques avec ces deux acides, il était intéressant d'en mesurer les chaleurs de formation.

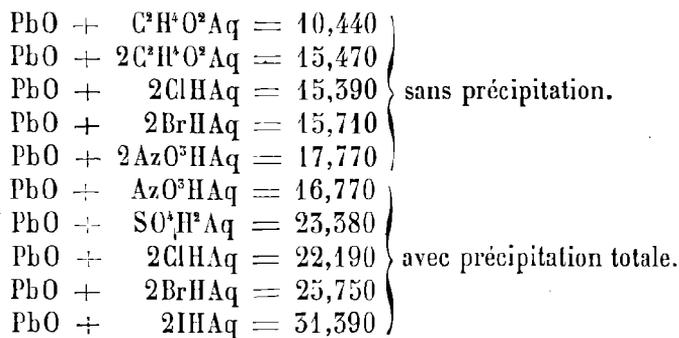
Lorsque PbO s'unit à une première molécule de $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2\text{Aq}$ pour donner $\text{PbO} \cdot \text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2\text{Aq}$, il se produit 10,440 calories. Pour la seconde molécule de $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2\text{Aq}$, qui convertit l'acétate basique en acétate neutre, le dégagement de chaleur n'est plus que de 5,030 calories; on a donc en tout 15,470 pour $\text{PbO} + 2\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2\text{Aq}$.

Le dégagement de chaleur occasionné par la dissolution de PbO dans une solution de 1 molécule d'acétate neutre développe 5,410 calories, environ le tiers de la chaleur totale de neutralisation.

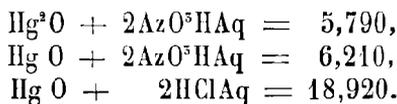
Avec l'acide azotique on arrive à des résultats analogues.

$\text{PbO} + \text{SO}^4\text{H}^2\text{Aq} = 23,384 =$ chaleur de neutralisation + chaleur de précipitation.

En résumé, on a trouvé :



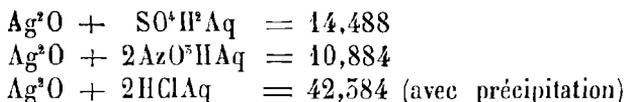
Pour le mercure on a :



Cette différence considérable dans les chaleurs de neutralisation de

HgO par l'acide azotique et l'acide chlorhydrique explique pourquoi le nitrate de mercure précipite par une foule de composés organiques (amides et composés amidés, avec lesquels le chlorure de mercure ne donne rien).

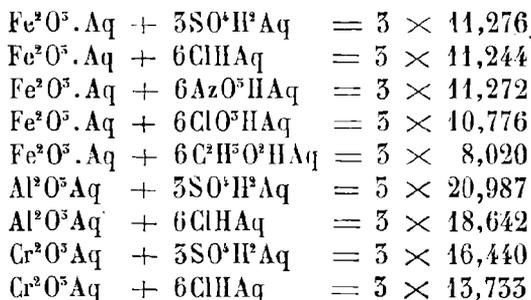
Chaleurs de neutralisation de l'oxyde d'argent.



Ce dernier nombre est comparable à celui que donne l'oxyde de thallium lorsque tout le chlorure se sépare à l'état solide :



Pour les sesquioxides $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot \text{Aq}$, $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot \text{Aq}$, $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot \text{Aq}$, Thomsen a publié les résultats suivants :

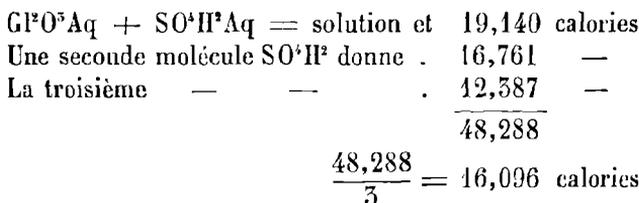


L'oxyde de glucinium a tantôt été écrit sous la forme d'un sesquioxide Gl^2O^3 , tantôt sous celle d'un oxyde R_2O (voir t. I, glucinium).

Avec Gl^2O^3 on aurait



Les $3 \times 16,096$ se décomposent ainsi lorsqu'on neutralise la glucine par SO^4H^2 :



La neutralisation de l'alumine par l'acide sulfurique donne des phénomènes analogues.

Chaleur de neutralisation des oxydes de lanthane, cérium, didyme et yttrium.

$\text{La}^2\text{O}^3\text{Aq} + 3\text{SO}^4\text{H}^2\text{Aq}$	3	×	27,440
$\text{La}^2\text{O}^3\text{Aq} + 6\text{ClHAq}$	3	×	24,990
$\text{Ce}^2\text{O}^3\text{Aq} + 3\text{SO}^4\text{H}^2\text{Aq}$	3	×	26,030
$\text{Ce}^2\text{O}^3\text{Aq} + 6\text{ClHAq}$	3	×	24,160
$\text{Di}^2\text{O}^3\text{Aq} + 3\text{SO}^4\text{H}^2\text{Aq}$	3	×	25,720
$\text{Di}^2\text{O}^3\text{Aq} + 6\text{ClHAq}$	3	×	23,980
$\text{Yt}^2\text{O}^3\text{Aq} + 3\text{SO}^4\text{H}^2\text{Aq}$	3	×	25,070
$\text{Yt}^2\text{O}^3\text{Aq} + 6\text{ClHAq}$	3	×	23,570

Ces oxydes se rapprochent donc des bases les plus fortes au point de vue thermique. La chaleur de neutralisation par équivalent est au maximum 13,720 comme pour la soude, et au minimum 11,785.

Ils prennent place entre les alcalis et l'oxyde ferreux.

Pour ces oxydes la différence (2,460) entre la chaleur de neutralisation par SO^4H^2 et celle par 2ClHAq est plus faible que la différence analogue observée pour les alcalis, les terres alcalines et les oxydes magnésiens : 3,550 en moyenne.

Les résultats donnés plus haut permettent de prévoir ce qui se passera lorsqu'un oxyde basique hydraté ou non, mais dans un état de division convenable, sera mis en présence d'une solution d'un sel.

Il suffira d'appliquer le principe du travail maximum.

Les bases solubles, alcalines et alcalino-terreuses, possédant la chaleur de neutralisation la plus forte, déplacent toujours les bases insolubles qui se séparent sous forme de précipités amorphes, floconneux ou gélatineux d'hydrates. La règle de Berthollet concorde donc ici dans ses résultats avec les prévisions tirées du principe du travail maximum.

Dans beaucoup de cas les phénomènes ne sont pas aussi simples que nous venons de l'indiquer. Le précipité floconneux qui se forme entraîne à l'état de sous-sel ou de sel basique une partie de l'acide du sel. Il en résulte qu'en employant 1 équivalent de potasse ou de soude pour 1 équivalent du sel, le liquide filtré contient un excès d'alcali et présente une réaction alcaline plus ou moins marquée. On peut attribuer une partie de ce résultat à la difficulté que rencontre le réactif alcalin de pénétrer jusqu'au centre des masses floconneuses et souvent assez compactes du sous-sel qui se sépare d'abord ; on atténue ce danger en versant peu à peu et en remuant la solution du sel dans la solution alcaline, afin que l'alcali se présente toujours en excès au sel

qu'il doit décomposer. Malgré cette précaution, on n'évite pas toujours entièrement la production de sels basiques, à moins d'employer un grand excès de base alcaline et de prolonger l'action pendant très longtemps. La facilité de production de sous-sels varie du reste avec la nature du métal : les sels de cadmium et de cobalt se révèlent comme particulièrement aptes à les fournir, et il est très difficile, en précipitant avec la potasse un sulfate ou un chlorure de cadmium, d'obtenir un hydrate de cadmium tout à fait exempt d'acide sulfurique ou de chlore.

Il convient aussi de tenir compte de certains phénomènes secondaires qui peuvent se produire entre l'hydrate métallique déplacé par la base soluble et un excès de cette dernière.

Si à une solution d'un sel de cobalt, de nickel, de cuivre on ajoute un excès de potasse caustique dissoute, l'action se borne au déplacement pur et simple de $\text{Co}(\text{OH})^2$, $\text{Ni}(\text{OH})^2$, $\text{Cu}(\text{OH})^2$, qui se précipitent en entraînant plus ou moins d'acide sous forme de sous-sels ; avec les sels de zinc, d'alumine, de plomb, de chrome, l'hydrate séparé par la quantité équivalente de potasse ajoutée d'abord se dissout entièrement sous l'influence d'un excès d'alcali ; il se forme de nouveaux composés salins, dans lesquels l'hydrate métallique joue le rôle d'acide vis-à-vis de l'alcali : zincate, aluminat, chromate, plombate de potasse.

Ces corps dans lesquels l'hydrate métallique peut être déplacé par un acide même faible, sont comparables aux combinaisons des alcools avec les bases. On a, par exemple,



Certaines de ces combinaisons sont très peu stables et se détruisent même au sein du liquide dans lequel elles se sont formées, par la seule action de la chaleur.

Ainsi la solution verte que l'on obtient en versant un excès de potasse dans un sel de chrome, se trouble très vite par l'ébullition et dépose tout l'hydrate de chrome qui s'était dissous. Il est à remarquer que cet hydrate ne se redissoudra plus à froid dans la potasse avec laquelle il était combiné. Il a donc subi une modification qui le distingue de l'hydrate chromique précipité à froid d'un sel de chrome.

L'ammoniaque caustique présente des phénomènes analogues à ceux qui résultent de l'emploi de la potasse, c'est-à-dire que, suivant la nature du métal du sel, il pourra redissoudre ou non l'hydrate précipité d'abord. Mais il n'y a pas concordance entre la potasse et l'ammoniaque quant aux effets produits sur les sels d'un même métal.

L'ammoniaque précipite les sels d'alumine et ne redissout que très partiellement le précipité lorsqu'il intervient en excès ; encore la solution dépose-t-elle par simple ébullition le peu d'alumine entrée en dissolution ; il en est de même pour les sels de chrome.

L'ammoniaque en excès dissout facilement les précipités qu'elle donne au début avec les sels de nickel, de cobalt, de cuivre, de cadmium, tandis que la potasse en excès est sans action.

Remarquons encore que les réactions déplaçantes de l'ammoniaque sont entravées pour une classe entière de sels métalliques (sels de la série magnésienne : Mg, Mn, Fe, Co, Ni) par la présence d'une quantité suffisante d'un sel ammoniacal. Un semblable sel se formant toujours lorsqu'on déplace une base par l'ammoniaque, il en résulte que les sels indiqués plus haut ne sont, en aucun cas, complètement précipités par l'ammoniaque. Cet effet est du à la formation de sels ammoniacaux doubles sur lesquels l'ammoniaque est inactive.

L'analyse minérale tire un parti très avantageux de ces divers phénomènes pour différencier et séparer les métaux d'un mélange salin.

IV. ACTION DES SELS SUR LES SELS.

Deux sels mis en présence dans une solution peuvent agir l'un sur l'autre de deux manières :

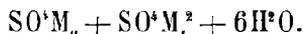
1° Ils se combinent pour donner ce que l'on appelle un *sel double*.

2° Ils échangent leurs métaux en partie ou en totalité, par double décomposition.

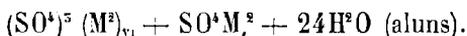
Les sels doubles se laissent partager en plusieurs classes.

Dans l'une, les deux sels qui se combinent ont en commun le même acide et ne diffèrent que par le métal :

Sulfates doubles des métaux magnésiens et de potassium, de sodium, ou d'ammonium :



Sulfates doubles de sesquioxydes et de protoxydes alcalins :



Ce sont de beaucoup les plus fréquents.

Dans l'autre, les acides sont distincts, mais la base est commune : acétonitrates ferriques, acétonitrates de chrome.

Enfin, mais plus rarement, les acides et les bases des deux sels qui se combinent sont distincts.

Tantôt les caractères analytiques des divers ions constitutifs des sels

associés se retrouvent intacts ; le sel double se comporte réellement au point de vue chimique comme un simple mélange. Ainsi dans l'alun on décèle aussi facilement l'alumine, la potasse et l'acide sulfurique que si l'on opérât sur le sulfate d'alumine et le sulfate de potasse pris isolément.

Il en est de même pour les sulfates doubles de la série magnésienne.

D'autres fois, au contraire, les caractères propres à l'acide et à l'un des métaux ont disparu et l'on ne constate plus que ceux du second métal. C'est ce qui arrive pour le cyanure double de fer et de potassium $\text{Cy}^3\text{Fe} + 4\text{CyK}$, qui n'offre ni les propriétés des cyanures ni celles des sels de fer. Ce corps se comporte comme la combinaison potassique d'un radical composé, tétravalent, le ferrocyanogène Cy^6Fe . On peut y remplacer K par H ou par d'autres métaux, en quantités équivalentes, en tout ou en partie.

Lorsque deux sels saturés, tels que le sulfate de magnésium et le sulfate de potassium, se combinent pour donner un sel double, on ne voit pas très bien en vertu de quelles affinités cette combinaison peut s'effectuer et l'on arrive à se demander si la théorie des valences ou de l'atomicité, qui explique si bien et si clairement les faits multiples de la chimie organique, ne se trouve pas en défaut dès qu'il s'agit de composés métalliques tant soit peu compliqués.

Nous pensons depuis longtemps, et nous professons depuis plusieurs années dans nos cours du Collège de France, que la théorie des valences peut être appliquée d'une manière plus large qu'on n'a l'habitude de le faire.

La valence n'est pas une force de combinaison, une force d'affinité : c'est un rapport de saturation mutuelle des éléments les uns par les autres. Dire qu'un élément est monovalent, bi- ou trivalent, c'est indiquer que son atome équivaut, au point de vue de la saturation, à 1, 2, 3 atomes monovalents d'hydrogène, de chlore, de potassium. Mais rien n'oblige à admettre, comme on l'a fait jusqu'à présent, qu'une valence d'un élément donné doit être forcément saturée par une valence émanée d'un seul élément voisin.

Pourquoi les valences propres à chaque élément ne pourraient-elles pas se partager en fractions d'unité ? La saturation d'un composé complexe exigerait toujours qu'à un nombre n de valences, appartenant à un élément ou à un groupe d'éléments, soient opposées n valences d'un autre élément ou d'un groupe d'éléments. En introduisant cette hypothèse, on arrive à expliquer très facilement la possibilité d'existence d'une foule de corps qui échappent aux idées actuelles, ou qui nécessitent de nouvelles hypothèses, comme celles des atomicités supplémentaires ou des combinaisons moléculaires.

Quelques exemples feront mieux comprendre notre pensée.

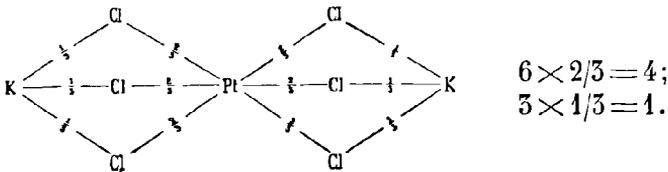
Le platine a toutes les allures d'un métal tétratomique ; le potassium est manifestement monovalent, comme le chlore. Il en résulte forcément, si la théorie des valences a quelque valeur et ne doit pas être jetée au panier comme un outil incomplet et infidèle, que PtCl^4 et KCl sont deux corps complets, saturés, impropres à se combiner par addition à de nouvelles unités chimiques. On sait cependant que PtCl^4 s'unit à 2ClK pour donner un chloroplatinate assez stable et bien défini.

Par quels liens ces deux corps peuvent-ils se souder ? Atomicités supplémentaires, combinaisons moléculaires, a-t-on dit !

Ce sont autant de mots vides de sens et inventés pour masquer notre détresse et notre ignorance auprès de gens plus ignorants que nous. C'est le jargon du médecin malgré lui.

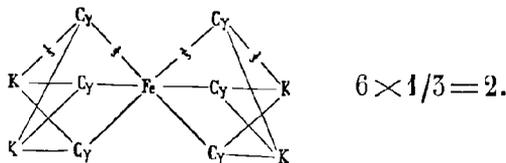
Avec l'hypothèse du fractionnement des valences, que rien ne contredit si ce n'est l'habitude prise, il nous est au contraire possible de construire, avec 1 atome de platine tétravalent, 6 atomes de chlore et 2 atomes de potassium monovalents, une molécule très symétrique, où tout se tient et s'enchaîne et où la loi de saturation est absolument observée, et cela en tenant compte des affinités respectives des trois éléments mis en présence.

Le potassium ayant peu ou point d'affinité pour le platine, aucun lien n'existera entre ces deux corps. Les 6 atomes de chlore partageront leurs 6 valences entre l'atome de platine et les 2 atomes de potassium, ce qui donne



Le groupe PtCl^6 forme ainsi un radical bivalent, que l'on peut associer à K^2 , H^2 , Na^2 , Rb^2 , Cs^2 , etc.

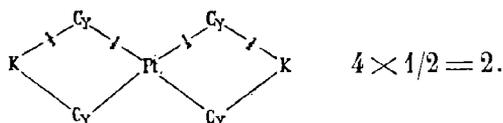
Nous rendrons tout aussi facilement compte de l'existence du ferrocyanure Cy^4FeK^4 , qui peut s'écrire



Le fer agit comme élément bivalent, ce qui, avec le même dispositif

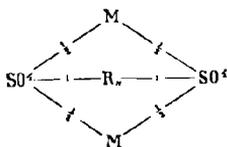
que tout à l'heure, nous laisse 4 valences au lieu de 2 pour lier K^+ du ferrocyanure de potassium, H^+ de l'acide ferrocyanhydrique, M^+ des ferrocyanures.

Dans les platinocyanures $PtCy^+M_2^+$ le platine fonctionne comme élément bivalent, comme dans $PtCl_2$ et PtO ; la constitution de ces sels peut être écrite sous la forme

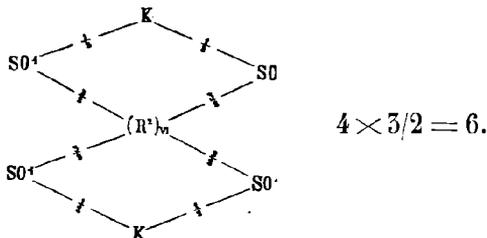


Appliquons cette théorie à la formation de quelques sels doubles, ceux de la série magnésienne (sulfates) $(SO^+)_n R_n + (SO^+)_n M_2^+$.

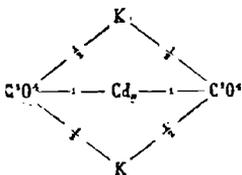
La constitution de ce sel peut être conçue comme il suit, sans l'emploi d'atomicités supplémentaires et de l'idée des combinaisons moléculaires :



Pour les aluns $(SO^+)_n (R^+)_n + SO^+ M_2^+$ on aura



De même pour l'oxalate double de cadmium et de potassium, $C^2O^+ Cd_n + C^2O^+ K_2$, on aurait



Il est évident qu'avec n'importe quel sel double il est possible, en divisant convenablement les atomicités et en ne reliant que des élé-

ments et des radicaux ayant une affinité réciproque, il est possible, disons-nous, d'arriver à construire une formule de structure formant un tout homogène et un édifice qui se tient.

Il nous semble plus logique d'admettre que dans un sulfate double, un oxalate double, chaque métal est à la fois en relation de combinaison avec l'un et l'autre des deux radicaux acides que de supposer le contraire. La première manière de voir a de plus l'avantage d'expliquer et de faire prévoir l'existence des sels doubles, tandis que la seconde, loin d'être dans ce cas, est impropre à en rendre compte sans l'intervention subite de nouvelles affinités, de nouvelles valences.

Nous verrons plus loin s'il est possible d'appliquer cette idée à la formation des hydrates salins ou à l'eau de cristallisation, dont l'intervention est également très obscure encore.

Comme on pouvait le prévoir, en raison de leur mode direct de formation, la genèse des sels doubles est accompagnée de phénomènes exothermiques, faibles il est vrai, mais suffisants pour faire rentrer la combinaison de deux sels dans le principe du travail maximum.

M. Berthelot a publié les chaleurs de formation d'un certain nombre de sels doubles, déterminées par lui et d'autres savants :

$\text{SO}^{\text{Mg}} . \text{SO}^{\text{K}^2}$	3,20
$\text{SO}^{\text{Zn}} . \text{SO}^{\text{K}^2}$	4,2
$\text{SO}^{\text{Mn}} . \text{SO}^{\text{K}^2}$	1,0
$\text{SO}^{\text{Cu}} . \text{SO}^{\text{K}^2}$	0,6
$\text{SO}^{\text{Zn}} . \text{SO}^{\text{Na}^2}$	3,0
$\text{Cy}^2\text{Hg} . 2 \text{CyK}$	16,6
$\text{CyAg} . \text{CyK}$	11,2

Il est facile de voir que dans l'hypothèse développée plus haut il ne peut y avoir de phénomène thermique apparent, résultant du groupement différent des valences, les quantités négatives étant compensées par des quantités positives égales; la cause du dégagement de chaleur ne peut être cherchée que dans la différence entre la somme des chaleurs de dissolution et d'hydratation des deux sels isolés et la chaleur de dissolution et d'hydratation du sel double formé.

Soient en effet C_1 et C_2 les chaleurs de dissolution moléculaire de SO^{Mg} et de SO^{K^2} .

Nous séparons les deux sels de l'eau, ce qui correspond à des phénomènes thermiques représentés par + ou - C_1 et par + ou - C_2 , suivant que les sels se dissolvent dans l'eau en absorbant ou en dégageant de la chaleur.

Nous combinons ensuite les deux sels secs, réaction qui ne doit être accompagnée d'aucune manifestation calorifique.

Enfin nous redissolvons le sel double dans l'eau, ce qui donne + ou — C.

Si la différence algébrique $[+ \text{ ou } - C] - [+ \text{ ou } - C_1] - [+ \text{ ou } - C_2]$ est positive, il y a dégagement de chaleur lors de la formation du sel double.

DOUBLES DÉCOMPOSITIONS.

Deux sels A . M et A' . M', dissous dans l'eau et mis en présence, s'ils ne se réunissent pas pour former un sel double, peuvent échanger leurs métaux.

La double décomposition partielle ou totale entre deux sels peut être assimilée à l'action d'un acide A . H sur un sel A' . M, en envisageant le premier corps comme un sel d'hydrogène. Les réactions auront donc lieu d'après les mêmes lois, et pour les prévoir on peut s'appuyer sur les mêmes principes.

Nous avons surtout développé, à l'occasion de l'action d'un acide sur un sel, la théorie de M. Berthelot fondée sur le principe du travail maximum. Les mêmes idées peuvent trouver leur application dans le cas actuel; mais, pour ne pas nous répéter, nous appliquerons comme exemple les lois de l'équilibre chimique.

La double décomposition entre deux sels est une transformation à laquelle prennent part deux molécules distinctes; elle appartient à la classe des transformations bimoléculaires.

Pour que l'échange des métaux puisse se faire, il faut qu'il y ait rencontre de deux molécules distinctes. Or le nombre des rencontres dans un temps donné est proportionnel à la concentration des deux corps réagissants.

En prenant comme unité de concentration la gramme-molécule par litre et en employant les deux sels en proportions moléculaires, le rapport des concentrations restera constant pendant toute la durée de la transformation et nous n'aurons à tenir compte que d'une seule concentration.

Les deux équations différentielles

$$\begin{aligned} - \frac{dC_r}{dt} &= K_r \cdot C_r \cdot C_n, \\ - \frac{dC_n}{dt} &= K_n \cdot C_r \cdot C_n, \end{aligned}$$

qui, d'après M. Van 't Hoff, s'appliquent aux transformations bimolécu-

lares et dans lesquelles C, C_0 sont les concentrations des deux corps, t le temps et K, K_0 des coefficients de vitesse, se réduisent à une seule,

$$-\frac{dC}{dt} = K \cdot C^2.$$

A cause de la constance du volume, la dérivée partielle se change en dérivée totale, et après intégration on a

$$(1) \quad \frac{1}{C} = Kt + \text{constante.}$$

En appelant C_0 la concentration initiale et C_n la concentration au bout d'une transformation partielle, on trouve, après élimination de la constante,

$$K = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_n} - \frac{1}{C_0} \right),$$

qui montre, ce qui est évident à priori, que le coefficient de vitesse K dépend de la concentration.

Les deux nouveaux sels $A \cdot M'$ et $A' \cdot M$ résultant de la double décomposition donnent lieu, dès qu'ils ont pris naissance en proportions sensibles, à une réaction inverse, régie par la même loi des transformations bimoléculaires.

Au même moment, on a pour la première réaction

$$-\frac{dC_n}{dt} = K, C_n^2$$

et pour la seconde

$$-\frac{dC_m}{dt} = K_0, C_m^2,$$

C_n et C_m étant les concentrations correspondant aux deux réactions, au même instant, K , et K_0 les coefficients de vitesse de ces deux transformations inverses.

Au moment de l'équilibre on doit avoir

$$K, C_n^2 = K_0, C_m^2,$$

d'où

$$\frac{K_0}{K} = \frac{C_m^2}{C_n^2} = K.$$

K_0 et K sont les constantes des vitesses des deux réactions inverses; K est la constante d'équilibre.

Ces formules ont pu être vérifiées expérimentalement par M. Van 't Hoff par l'étude de transformations bimoléculaires qui ne s'effectuent que lentement, comme beaucoup de transformations de la chimie organique, telles que l'action d'un acide sur un alcool, de la soude sur l'acide monochloracétique.

Les doubles décompositions salines semblent au contraire se produire instantanément, ou tout au moins en un temps très court ; mais quelque court que soit ce temps, rien ne s'oppose à son introduction dans les calculs.

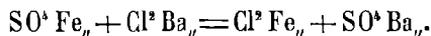
Il est facile de voir que, dans le cas de l'action d'un acide sur un sel, K est égal au carré de l'avidité relative des deux acides pour la base.

Cette notion d'avidité relative qui ressort des déterminations thermo-chimiques de Thomsen et de l'étude des densités des solutions d'Ostwald, est donc une conséquence de la théorie des équilibres chimiques appliquée aux doubles décompositions salines, et c'est pour cette raison que nous n'avons pas cru devoir l'écarter, malgré les justes critiques présentées au sujet des conclusions de Thomsen relativement à certaines parties de son travail, notamment en ce qui touche l'acide sulfurique opposé à un autre acide monobasique (ClH, AzO⁵H) ¹.

Si l'un des sels formés par la double décomposition se précipite en raison de son insolubilité, l'équilibre sera constamment rompu et l'action ira jusqu'au bout, d'après la règle de Berthollet, qui permet de prévoir les doubles décompositions entre sels.

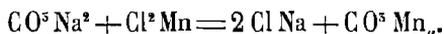
La double décomposition entre deux sels dissous donnant un ou deux nouveaux sels insolubles est fréquemment utilisée dans l'analyse chimique et pour la préparation des sels

EXEMPLES. — I. Préparation du chlorure ferreux par l'action du sulfate ferreux sur le chlorure de baryum :



Le sulfate de baryte insoluble se sépare et la liqueur ne retient que du chlorure ferreux.

II. Préparation du carbonate de manganèse par l'action du carbonate de soude sur le chlorure de manganèse :



Le carbonate de manganèse se précipite intégralement et s'obtient pur après lavage par décantation ou sur filtre.

1. Puisque dans ce cas c'est du sulfate acide qui se forme et non de l'acide sulfurique libre, c'est l'avidité relative entre le bisulfate $\text{SO}^4 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{M} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right.$ envisagé comme acide monobasique de l'acide chlorhydrique qu'il convient de mesurer.

On a cherché de divers côtés à pénétrer expérimentalement dans la question des doubles décompositions partielles entre sels solubles ne pouvant engendrer que des sels solubles.

Une des tentatives anciennes les plus intéressantes est due à Malaguti. Ce savant a opéré avec des couples de deux sels solubles, pris en quantités équivalentes, en choisissant ces couples de façon que l'un des deux sels seulement fût insoluble dans l'alcool et que, des deux nouveaux sels formés par double échange, l'un fût soluble et l'autre insoluble dans l'alcool.

En précipitant la solution aqueuse du couple par un grand excès d'alcool, l'analyse du précipité permet de calculer le coefficient de partage, c'est-à-dire la quantité des sels décomposée pour 100.

Soit un couple formé d'équivalents égaux d'azotate de plomb $(\text{AzO}^3)^2\text{Pb}$, insoluble dans l'alcool et d'acétate de potassium $2[\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{K}]$ soluble dans l'alcool. Les quantités de potassium et de plomb contenues dans le précipité sous forme d'azotate de potassium et d'azotate de plomb insoluble permettront de calculer le rapport de décomposition.

Voici le tableau que Malaguti donne de ses résultats :

	Coefficient		Coefficient
$(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{K})^2 + (\text{AzO}^3)^2\text{Pb}$	92,00	$(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Pb} + (\text{AzO}^3\text{K})^2$	9
$(\text{ClK})^2 + \text{SO}^4\text{Zn}$	84,00	$\text{Cl}^2\text{Zn} + \text{SO}^4\text{K}^2$	17,6
$(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Ba} + (\text{AzO}^3)^2\text{Pb}$	77,00	$(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Pb} + (\text{AzO}^3)^2\text{Ba}$	22,0
$(\text{ClNa})^2 + \text{SO}^4\text{Zn}$	72,00	$\text{Cl}^2\text{Zn} + \text{SO}^4\text{Na}^2$	29,0
$(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Ba} + (\text{AzO}^3\text{K})^2$	72,00	$(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{K})^2 + (\text{AzO}^3)^2\text{Ba}$	27,0
$(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{K})^2 + (\text{AzO}^3)^2\text{Sr}$	67,00	$(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Sr} + 2(\text{AzO}^3\text{K})$	26,0
$(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Sr} + (\text{AzO}^3)^2\text{Pb}$	65,5	$(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Pb} + (\text{AzO}^3)^2\text{Sr}$	53,0
$(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{K})^2 + \text{SO}^4\text{Na}^2$	62,0	$(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{Na})^2 + \text{SO}^4\text{K}^2$	56,0
$(\text{ClK})^2 + \text{SO}^4\text{Mn}$	58,0	$\text{Cl}^2\text{Mn} + \text{SO}^4\text{K}^2$	42,5
$(\text{ClK})^2 + \text{SO}^4\text{Mg}$	56,0	$\text{Cl}^2\text{Mg} + \text{SO}^4\text{K}^2$	43,0
$(\text{ClNa})^2 + \text{SO}^4\text{Mg}$	54,5	$\text{Cl}^2\text{Mg} + \text{SO}^4\text{Na}^2$	45,8

Il est à remarquer que la somme des coefficients correspondant à deux couples réciproques (placés sur la même ligne horizontale) est toujours voisine de 100.

On voit que les coefficients de décomposition les plus élevés se rapportent généralement aux couples salins où l'acide et la base que l'on est en droit d'envisager comme doués de la plus forte énergie chimique se trouvent initialement séparés dans les deux sels, tandis que les coefficients les plus faibles appartiennent aux couples dans lesquels la base et l'acide les plus forts sont déjà combinés.

On peut objecter à cette méthode, comme l'indique Malaguti lui-même, que, de ce que l'on trouve 4 sels après addition d'alcool, rien ne prouve leur préexistence dans la solution aqueuse.

Cependant, si l'alcool seul provoquait la formation du nouveau sel insoluble, on ne comprendrait pas pourquoi, avec un couple tel que $(C^2H^3O^2)^2Ba + (AzO^3)^2Pb$, on obtient dans le précipité

$$\frac{22,5}{100} \text{ d'équivalent d'azotate de baryte.}$$

et

$$\frac{77,5}{100} \text{ d'équivalent d'azotate de plomb.}$$

Il aurait dû se séparer ou de l'azotate de baryte seulement, ou de l'azotate de plomb, ou un mélange en proportions équivalentes des deux sels.

Il est donc beaucoup plus probable que les 4 sels accusés par l'expérience préexistaient dans la solution aqueuse; mais on ne saurait affirmer qu'ils y préexistaient dans les rapports trouvés et que l'addition de l'alcool n'a pas modifié dans une certaine mesure ce rapport. Si, dans la théorie de l'équilibre développée plus haut et représentée par l'équation

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{C_1^2}{C_2^3}$$

on admet comme très probable qu'aux transformations qui tendent à réunir les bases les plus fortes aux acides les plus forts correspondent les vitesses de réactions ou les coefficients K les plus forts au moment de l'équilibre, si K_1 est plus grand que K_2 , il faudra que la concentration du système résultant de la première réaction soit plus forte que la concentration du système initial.

Le coefficient de vitesse K_1 de la première réaction peut lui-même être considéré comme le produit des actions qu'exercent l'acide le plus fort sur la base la plus forte et la base la plus forte sur l'acide le plus fort.

Les résultats de Malaguti sont donc en somme conformes au sens des phénomènes prévus par la théorie de l'équilibre. Ils méritaient d'être signalés, malgré les objections qu'ils ont soulevées.

Nous ne citerons qu'en passant les expériences colorimétriques de Gladstone, faites avec des couples de sels susceptibles d'engendrer par voie de double décomposition un sel fortement coloré et dont la quantité peut être appréciée au moyen du colorimètre. Tels sont : les mé-

langes de sulfocyanures alcalins et d'un sel ferrique; les mélanges de sulfate de cuivre et de divers chlorures.

Lorsqu'on mélange, en solution aqueuse, équivalents égaux de nitrate ferrique et de sulfocyanure de potassium, la coloration indique qu'il ne s'est formé que 13,4 pour 100 de la quantité de sulfocyanure ferrique pouvant résulter d'une double décomposition totale. Si l'on ajoute au mélange des quantités croissantes de nitrate ferrique ou de sulfocyanure, la coloration augmente progressivement; mais, même après addition de 375 équivalents de sulfocyanure de potassium pour 1 équivalent de sel ferrique, la totalité de celui-ci n'est pas encore décomposée.

Gladstone arrive aux conclusions suivantes :

Lorsque deux sels binaires sont mélangés en dissolution, il y a échange partiel.

Le rapport du partage entre les 4 parties constitutives des deux sels est indépendant de l'ordre suivant lequel ces 4 parties étaient préalablement associées et varie avec les masses relatives des parties actives.

Cette influence de la masse (concentration) se produit régulièrement, progressivement et sans sauts brusques.

Ostwald a appliqué la méthode des densités à la mesure du partage.

L'exemple suivant se rapporte à l'action d'un acide sur un sel et trouverait mieux sa place dans l'un des paragraphes précédents :

1. Solution normale de soude.	Densité = 1,04051
2. Solution normale d'acide sulfurique. . . .	Densité = 1,02970
3. Solution normale d'acide azotique.	Densité = 1,03089
4. Mélange à volumes égaux de la solution 1 et de la solution 2 (SO^2Na^2)	Densité = 1,02959
5. Mélange à volumes égaux de la solution 1 et de la solution 3.	Densité = 1,02635
6. Mélange de 2 volumes de la solution 4 avec 1 volume de la solution 3	Densité = 1,02781

On a donc :

1 vol. Na OH	1,04051	1 vol. Na OH	1,04051
+ 1 vol. $\frac{\text{SO}^2\text{H}^2}{2}$	1,02970	1 vol. Az O ³ H	1,03083
Somme.	<u>2,07021</u>	Somme.	<u>2,07154</u>
Sulfate de soude 2 vol.	2,05918	Nitrate de soude.	2,05266
Différence.	<u>0,01103</u>	Différence.	<u>0,01868</u>

Dans les deux cas la densité diminue, mais l'acide nitrique occasionne une diminution plus forte de 0,00765.

Le mélange de 2 volumes de la solution 4 de SO^+Na^2 à 1 volume de solution 3 donnerait, s'il n'y avait pas d'effet chimique :

	2,05918
	<u>1,03985</u>
	3,09001
On a trouvé	<u>3,08543</u>
Différence.	0,00658

Si le déplacement avait été total, la différence eût été de 0,00765.

Pour calculer la proportion du partage, il faut tenir compte des causes de perturbation.

L'expérience directe montre que ni par le mélange de l'acide azotique normal avec l'acide sulfurique normal, ni par celui du sulfate neutre de soude avec l'azotate neutre de soude, ni enfin par celui de l'acide azotique normal avec le nitrate de soude, il ne se produit de phénomène anormal. Les densités restent égales aux moyennes dans la limite des erreurs d'expérience.

Il n'en est pas de même lors du mélange de l'acide sulfurique normal avec la solution de sulfate de soude neutre. La densité trouvée est inférieure à la densité moyenne.

Les résultats observés en ajoutant à une même dose de solution de sulfate de soude des doses d'acide sulfurique croissantes et égales à $1/4$, $1/2$, 1, 2, 4, conduisent à la formule d'interpolation

$$\frac{n}{n + 0,8} \times 0,00555,$$

qui donne l'influence exercée par un nombre n de molécules de SO^+H^2 sur 1 molécule SO^+Na^2 .

En tenant compte de cette cause de variation, on trouve que 1 molécule de soude NaOH se partage entre ClH et $\frac{\text{SO}^+\text{H}^2}{2}$ dans le rapport de 2 pour ClH à 1 pour $\frac{\text{SO}^+\text{Na}^2}{2}$, comme cela résulte des derniers travaux de Thomsen, qui avait également tenu compte de l'influence perturbatrice due à la formation du bisulfate, au moyen de la formule d'interpolation

$$\frac{n}{n + 0,8} \times 33,00 \text{ calories.}$$

Le tableau suivant, emprunté à M. Ostwald, donne les changements de densité observés et ceux calculés d'après la valeur de x dans

l'équation d'équilibre

$$\frac{K'}{K''} = \left(\frac{x}{1-x} \right)^2,$$

x représentant la quantité transformée et $1-x$ la quantité non transformée.

Si dans l'équation générale d'équilibre

$$K, (p-x)(q-x) = K''(p'+x)(q'+x)$$

on pose

$$q = 1, \quad p' \text{ et } q' = 0,$$

on a

$$K, (p-x)(1-x) = K''x^2,$$

$$\frac{K'}{K''} (p-x)(1-x) = x^2.$$

On tire de là la valeur de x en fonction de p et de $\frac{K'}{K''}$ déterminé par l'expérience.

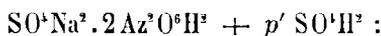
On a alors $x = \frac{2}{3} (1 + p \pm \sqrt{(1+p)^2 - 3p})$.

Soit $q=1$ la dose de sulfate de soude SO^4Na^2 , p la proportion d'acide azotique exprimée en nombre de molécules.

On a pour $\text{SO}^4\text{Na}^2 + p \cdot \text{Az}^3\text{O}^6\text{H}^2$:

p	x	Variation de la densité observée $\times 10^5$.	Variation calculée. $\times 10^5$.
1/4	0,252	294	295
1/2	0,452	472	476
1	0,778	658	641
2	0,845	748	725
5	0,915	787	765

Pour



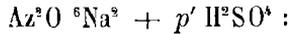
p'	x	Variation observée.	Variation calculée.
0	0,845	748	725
1	0,742	574	577
2	0,665	298	280
5	0,607	218	215

Pour



p	x	Variation observée.	Variation calculée.
1/4	0,167	216	201
1/2	0,271	296	285
1	0,374	382	341

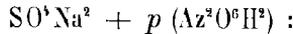
Pour



	x	Variation observée.	Variation calculée.
1	0,353	110	123
2	0,458	118	148

L'accord entre le calcul et l'observation est donc satisfaisant et les résultats obtenus par la méthode volumétrique cadrent très bien avec ceux que M. Thomsen a trouvés par la méthode thermochimique.

Thomsen a trouvé pour



p	x	Effet thermique observé.	Effet thermique calculé.
1/8	0,121	9,0 (p. calor.)	9,2
1/4	0,232	16,2	16,6
1/2	0,423	25,8	26,6
1	0,667	35,0	35,5
2	0,849	40,5	39,5
3	0,905	41,0	40,4

ACTION RÉCIPROQUE DES SELS SOLUBLES ET DES SELS INSOLUBLES.

Dès 1813, Dulong publia des recherches sur la décomposition mutuelle des sels insolubles et des sels solubles; mais il n'a étudié cette action que dans le cas particulier où l'un des deux sels agissants est un carbonate. Aussi les conclusions qu'il tire de ses expériences n'ont-elles aucun caractère de généralité : « Les sous-carbonates solubles, dit-il, peuvent être considérés comme des alcalis faibles, qui peuvent enlever à tous les sels insolubles une petite quantité de leur acide : cet effet serait bientôt limité, si l'alcali était pur, par la résistance croissante de la base. Mais, celle-ci trouvant dans le liquide un acide (l'acide carbonique) avec lequel elle peut former un sel insoluble, elle s'y unit et rétablit ainsi les conditions primitives de l'expérience. Le même effet se produit successivement sur de nouvelles portions des substances jusqu'à ce que le degré de saturation du liquide soit en équilibre avec la force de cohésion du sel insoluble.

« L'expérience inverse s'explique avec la même facilité, etc. »

Dulong avait donc constaté que la décomposition est limitée.

On doit à Malaguti d'intéressantes recherches sur ce point de statique chimique. Voyons d'abord les résultats obtenus, nous chercherons ensuite à en tirer les conclusions qu'ils comportent.

Malaguti fait bouillir un sel insoluble très divisé avec une solution contenant une quantité équivalente d'un sel soluble, les deux sels

n'ayant aucun principe commun. Après 4 heures d'ébullition, temps qui n'est peut-être pas suffisant pour arriver à la limite, il détermine par l'analyse le coefficient de décomposition, c'est-à-dire la quantité pour 100 des sels qui ont réagi.

Avec deux systèmes qui ne diffèrent que par la substitution de la soude à la potasse dans le sel soluble employé, les coefficients de décomposition ne sont pas égaux :

Couples.	Coefficients.	Couples.	Coefficients.
PhO ⁴ Ba _{II} H } CO ⁵ K ² } } 1	46,82	PhO ⁴ Ba _{II} H } CO ⁵ Na ² } }	25,44
PhO ⁴ K ² H } CO ⁵ Ba } }	27,77	PhO ⁴ Na ² H } CO ⁵ Ba _{II} } }	50,00
SO ⁴ Ba _{II} } CO ⁵ K ² } }	22,17	SO ⁴ Ba _{II} } CO ⁵ Na ² } }	18,75
CO ⁵ Ba _{II} } SO ⁴ K ² } }	60,00	CO ⁵ Ba _{II} } SO ⁴ Na ² } }	71,82
CO ⁵ Ba _{II} } CrO ⁴ K ² } }	79,00	CO ⁵ Ba _{II} } CrO ⁴ Na ² } }	76,00
CrO ⁴ Ba _{II} } CO ⁵ K ² } }	20,72	CrO ⁴ Ba _{II} } CO ⁵ Na ² } }	24,00
CO ⁵ Ca _{II} } C ² O ⁴ K ² } }	25,00	CO ⁵ Ca _{II} } C ² O ⁴ Na ² } }	18,00
CO ⁵ K ² } C ² O ⁴ Ca _{II} } }	79,44	CO ⁵ Na ² } C ² O ⁴ Ca _{II} } }	85,00

Les exemples précédents vérifient très approximativement la loi suivante : La décomposition de deux couples salins donne lieu à des rapports qui sont réciproques l'un de l'autre lorsqu'il y a inversion dans les éléments de ces couples.

Ainsi

$$\frac{25,44}{46,82} = \frac{27,77}{50} ; \quad \frac{71,82}{60,00} = \frac{22,17}{18,75} ; \quad \frac{76}{79} = \frac{20,72}{24,00}$$

Couples.	Coefficients.	Couples.	Coefficients.	Couples.	Coefficients.
CO ⁵ Pb _{II} } C ² O ⁴ K ² } }	15,00	{PhO ⁴ Na ⁵ } {CO ⁵ Ag ² } }	92,69	PhO ⁴ Na ² H } CO ⁵ Sr } }	45,00
C ² O ⁴ Ph _{II} } CO ⁵ K ² } }	92,28	{PhO ⁴ Ag ⁵ } {CO ⁵ Na ² } }	4,4	PhO ⁴ Sr _{II} H } CO ⁵ Na ² } }	7,52

1. La grande accolade réunit deux couples réciproques ; la petite accolade réunit les deux sels d'un même couple.

Couples.	Coefficients.	Couples.	Coefficients.
$\left. \begin{array}{l} \text{CO}^3\text{Ca}_n \\ \text{PhO}^4\text{Na}^2\text{H} \end{array} \right\}$	39,21	$\left. \begin{array}{l} (\text{CO}^3\text{Pb}_n)^3 \\ (\text{PhO}^4\text{Na}^2)^2 \end{array} \right\}$	64,7
$\left. \begin{array}{l} \text{PhO}^4\text{Ca}_n\text{H} \\ \text{CO}^3\text{Na}^2 \end{array} \right\}$	25,36	$\left. \begin{array}{l} (\text{CO}^3\text{Na}^2)^3 \\ \left(\text{PhO}^4 \left(\frac{\text{Pb}}{2} \right)^3 \right)^2 \end{array} \right\}$	7,37
$\left. \begin{array}{l} \text{C}^2\text{O}^4\text{Pb}_n \\ \text{SO}^4\text{K}^2 \end{array} \right\}$	6,00		
$\left. \begin{array}{l} \text{SO}^4\text{Pb} \\ \text{C}^2\text{O}^4\text{K}^2 \end{array} \right\}$	79,47		

On voit à l'inspection de ces nombres que, lorsque les deux sels, dont l'un est insoluble, ne renferment aucun principe commun, il y a formation de deux nouveaux sels dont l'un est insoluble. Les coefficients obtenus par les expériences renversées ne sont pas toujours des coefficients complémentaires, mais leur tendance à le devenir est manifeste, puisque leur valeur est réciproque de celle des coefficients obtenus avec les expériences primitives. On doit attribuer à la résistance qu'offre la cohésion le fait que les deux coefficients inverses ne sont pas complémentaires.

On voit donc aussi très clairement que la cause principale qui arrête la décomposition d'un couple salin est l'action mutuelle des nouveaux sels qu'engendre la première décomposition.

Les expériences et les conclusions de Malaguti nous amènent donc à faire rentrer les phénomènes de cet ordre dans les lois de l'équilibre chimique.

La vitesse d'une réaction entre un sel soluble et un sel insoluble dépend évidemment d'un coefficient spécifique K , et de la concentration C_s de la solution du sel soluble, car le système est hétérogène. On a donc

$$V = K \times C_s.$$

Pour l'action inverse, qui s'établit entre le nouveau sel soluble et le nouveau sel insoluble, C_n étant la concentration du second sel soluble et K_n le coefficient de vitesse de la réaction inverse, on a

$$V_n = K_n \cdot C_n.$$

Lorsque l'équilibre est établi,

$$V = V_n \text{ ou } K' C_s = K_n C_n, \frac{K'}{K_n} = \frac{C_n}{C_s}.$$

Le rapport $\frac{K'}{K_n}$ des constantes de vitesse étant constant quelles que

soient les concentrations initiales, le rapport des concentrations d'équilibre doit être aussi constant. C'est en effet ce que l'expérience vérifie, comme le montrent les résultats suivants, publiés par Guldberg et Waage :

On fait réagir sur du sulfate de baryte insoluble une solution aqueuse contenant du carbonate de potasse et du sulfate de potasse. Soient p et p' les concentrations initiales des deux sels, exprimées en gramme-molécules. Au moment de l'équilibre, une quantité x de carbonate de potasse a été changée en sulfate; les concentrations des deux sels sont donc $p - x$ et $p' + x$: c'est le rapport $\frac{p - x}{p' + x}$ qui doit être constant :

p	p'	x	$\frac{p - x}{p' + x}$
200	0	59,5	4,06
250	0	50,0	4,00
350	0	71,9	3,87
250	25	50,0	4,00
500	25	40,8	5,94
200	50	0,5	5,95

On arrive à des résultats analogues avec le carbonate de soude, le sulfate de soude et le sulfate de baryte :

p	p'	x	$\frac{p - x}{p' + x}$
500	0	85,7	4,97
350	0	60,5	4,79
200	0	55,7	4,93
100	0	15,7	5,57
500	29,6	25,4	5,22
586	29,6	45,8	4,66
410	29,6	44,0	5,51
473	29,6	55,8	4,88

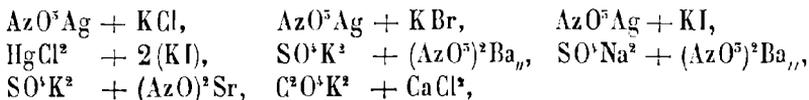
Les différences irrégulièrement espacées ne peuvent tenir qu'aux imperfections des expériences.

On voit d'après tous ces résultats que la théorie générale de l'équilibre chimique rend parfaitement compte de l'ensemble des faits.

Pour terminer ce sujet, nous résumerons en quelques mots les idées de M. Berthelot sur les doubles décompositions salines, telles qu'il les a développées dans le chap. vii, t. II, de sa *Mécanique chimique*, que le lecteur pourra consulter pour plus de détails.

M. Berthelot fonde sa théorie des phénomènes de double décomposition sur les mêmes principes qui l'ont guidé pour prévoir l'action exercée par un acide sur un sel.

Il établit d'abord, par un calcul analogue à ceux que nous avons déjà donnés, que la double décomposition entre divers couples de sels supposés anhydres, tels que



dégagerait, si elle pouvait être effectuée, des quantités très sensibles de chaleur :

Azotate d'argent	+ Chlorure de potassium	= + 11,2	calories
Azotate d'argent	+ Bromure de potassium	= + 14,5	—
Azotate d'argent	+ Iodure de potassium	= + 21,5	—
Chlorure mercurique	+ Iodure de potassium	= + 9,1	—
Sulfate de potassium	+ Azotate de baryte	= + 3,1	—
Sulfate de sodium	+ Azotate de baryte	= + 3,0	—
Sulfate de potassium	+ Azotate de strontiane	= + 2,7	—
Oxalate de potassium	+ Chlorure de calcium	= + 50,2	—

Tandis que pour deux sels solubles à base alcaline on a :

Sulfate de potassium	+ Azotate de sodium	= + 1,2
Acétate de sodium	+ Bioxalate de potassium	= + 1,5
Sulfate de sodium	+ Azotate de potassium	= + 1,2

Ces résultats servent de base à la prévision des réactions entre les corps dissous, surtout lorsque l'on n'a pas à tenir compte de phénomènes d'hydratation.

EAU DE CRISTALLISATION.

Beaucoup de sels en cristallisant, soit par refroidissement, soit par évaporation spontanée, se séparent en cristaux contenant plus ou moins d'eau dite *de cristallisation*, eau qui peut être éliminée par l'action d'une température plus ou moins élevée. D'autres sels, au contraire, cristallisent toujours à l'état anhydre.

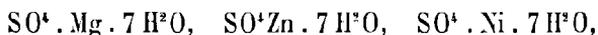
Il est impossible, dans l'état actuel de la science, de poser des règles générales permettant de prévoir ou non la formation d'un sel hydraté.

Il existe dans les hydrates salins définis et cristallisés un rapport relativement simple entre le nombre des molécules d'eau combinées et le nombre des molécules de sel. Ce rapport peut se modifier suivant la température à laquelle la cristallisation s'effectue. Ainsi, pour le sulfate

manganeux, SO^4Mn , il est de 7 : 1 si la cristallisation a lieu au-dessous de $+6^\circ$; entre $+6^\circ$ et $+20^\circ$ il devient égal à 6 : 1 et entre $+20^\circ$ et $+30^\circ$ il devient égal à 4 : 1. En même temps la forme cristalline change. Le sel $\text{SO}^4\text{Mn} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$, séparé au-dessous de $+6^\circ$, étant maintenu à $+10^\circ$, perd de l'eau, devient opaque et se change en $\text{SO}^4\text{Mn} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. Ce dernier, maintenu à $+30^\circ$, laisse échapper sous forme de vapeur $2\text{H}^2\text{O}$ et devient $\text{SO}^4 \cdot \text{Mn}_{//} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. À 100° le sel à 4 molécules d'eau se débarrasse de $3\text{H}^2\text{O}$; il reste $\text{SO}^4 \cdot \text{Mn} \cdot \text{H}^2\text{O}$, qui ne devient anhydre que vers 250° . Cet exemple et beaucoup d'autres montrent nettement que la quantité d'eau de cristallisation et partant la forme cristalline sont fonctions de la température.

Généralement, les sels isomorphes d'une même série, également constitués, cristallisent avec la même quantité d'eau.

EXEMPLES. — 1° Sulfates de la série magnésienne :



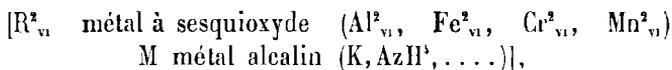
auxquels se rattachent



qui tous cristallisent en formes très voisines les unes des autres, appartenant au système rhombique ou quatrième système à trois axes rectangulaires égaux.

2° Sulfates doubles de la série magnésienne, $\text{SO}^4\text{R}_{//} \cdot \text{SO}^4\text{M}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ ($\text{R}_{//}$ métal de la série magnésienne, M métal alcalin (K, AzH⁺), qui cristallisent en formes voisines appartenant au système monoclinique ou cinquième système.

3° Les aluns, $(\text{SO}^4)^5 \cdot \text{R}^2_{//} \cdot \text{SO}^4\text{M}^2 \cdot 24\text{H}^2\text{O}$,



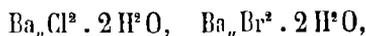
qui cristallisent en octaèdres ou en formes du système régulier, premier système.

4° SO^4K^2 , $\text{SO}^4(\text{AzH}^+)^2$, $\text{SO}^4 \cdot \text{Rb}^2$, SO^4Cr^2 , FeO^4K^2 , MnO^4K^2 , CrO^4K ,

qui cristallisent anhydres en formes très voisines du système rhombique.

5° Les chlorures, bromures, iodures de sodium, ClNa , BrNa , INa , qui cristallisent anhydres, en cubes réguliers ou, suivant les conditions, en cristaux hydratés, $\text{ClNa} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, $\text{BrNa} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, $\text{INa} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, du système monoclinique.

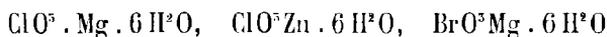
6° On a de même



en formes semblables du système rhombique;



en formes semblables du système hexagonal. Enfin



cristallisent en formes du système régulier.

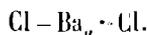
Nous voyons par ces exemples qu'aucune forme cristalline n'est exclusive de la présence de l'eau de cristallisation.

L'eau et le sel concourent chacun pour leur part à la genèse d'une forme déterminée.

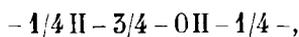
Il nous semble difficile à priori de rendre compte de la combinaison du sel avec l'eau, au moyen d'un artifice analogue à celui qui nous a si bien servi pour expliquer la formation des sels doubles. Les formules de structure ainsi établies deviendraient extrêmement compliquées. On peut cependant supposer qu'une fraction minime des liens qui rattachent soit l'hydrogène à l'oxygène, soit l'hydrogène à l'hydroxyle, est utilisée à souder les molécules d'eau aux parties constitutives du sel, qui perdraient de ce fait une quantité équivalente des liens qui les soudent entre eux.

Expliquons notre pensée par un seul exemple, choisi parmi les plus simples.

Le chlorure de baryum anhydre est

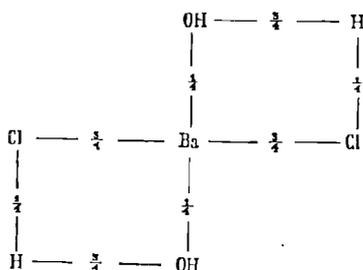


Si nous admettons par hypothèse que dans chacune des deux molécules d'eau de cristallisation le lien 1 qui relie H à OH se relâche de $1/4$, nos deux molécules d'eau seront



les deux hydroxyles se rattacheront chacun par $1/4$ de valence à Ba, qui perdra $1/4$ vis-à-vis de chaque atome de chlore, et pour le chlore la compensation se fera par l'hydrogène de l'eau, d'où la molécule

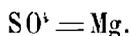
saturée



Il est évident qu'avec des sels contenant 6, 7, 12, 24 molécules d'eau on arriverait à des combinaisons beaucoup plus compliquées, mais dans lesquelles les lois de la saturation seraient également observées.

Développons encore pour le montrer l'exemple plus compliqué du sulfate de magnésium $\text{SO}^4 \cdot \text{Mg} \cdot 7 \text{H}^2\text{O}$.

Anhydre, il est



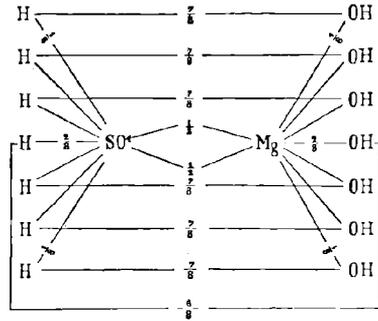
Supposons que sur les 7 molécules d'eau de cristallisation 6 subissent un affaiblissement du lien entre H et OH égal à $1/8$ de valence; les 6 atomes d'hydrogène disposeront chacun de $1/8$ de valence qui servira à les relier à SO^4 , dont les liens seront affaiblis d'autant; le magnésium gagne par là $\frac{6}{8}$ de valence, qui seaturent par les $\frac{6}{8}$ de valence des groupes hydroxyles.

Il reste donc pour 6 H^2O de cristallisation $2 - \frac{6}{8} = \frac{10}{8}$ de valence pour relier SO^4 à Mg, ou $2 \times \frac{5}{8}$ au lieu de $2 \times \frac{8}{8}$.

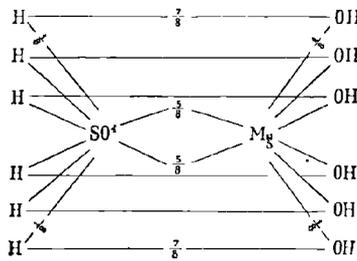
Supposons enfin que la septième molécule d'eau de cristallisation subisse entre H et OH un abaissement de lien égal à $\frac{2}{8}$ ou $1/4$: l'hydrogène prendra encore à SO^4 $2/8$, et OH se fixera à Mg par $2/8$. Il reste donc $\frac{8}{8} = 2 \times \frac{1}{2}$ liens entre SO^4 et Mg.

On voit que les liens qui relient la septième molécule d'eau au sel sont deux fois plus forts que les liens qui correspondent aux 6 autres molécules. L'expérience montre, en effet, que la dernière molécule d'eau est plus difficile à enlever que les autres. Ce n'est qu'à une température notablement supérieure que le départ de cette septième molécule s'effectue.

On aurait donc une molécule construite d'après le schéma



Pour les sulfates magnésiens à 6 molécules d'eau on aurait



Il résulterait de là que plus un sel renferme d'eau de cristallisation, plus les liens qui unissent ses deux ions ou ses deux parties constitutives sont affaiblis.

CHAPITRE III

DES DIVERSES CLASSES DES SELS.

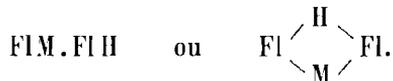
Caractères généraux. — Modes de formation.

FLUORURES, $Fl^2 M_2$.

Propriétés. — Les fluorures alcalins et le fluorure d'argent sont solubles dans l'eau. La plupart des autres fluorures métalliques sont peu ou point solubles ; tels sont : les fluorures de calcium, de baryum, de strontium, d'aluminium, de magnésium, de lanthane, de didyme, de cérium, de zirconium, de thorium, d'yttrium, de manganèse ($MnFl^2$), de fer ($FeFl^2$ et $Fe^2 Fl^6$), de thallium ($TlFl^2$), de cobalt, de nickel, de zinc, de cadmium, de cuivre ($CuFl^2$ et $Cu^2 Fl^2$), de plomb.

Quelques fluorures se décomposent au contact de l'eau en acide fluorhydrique et en sel basique. Ce phénomène paraît, du reste, se produire assez généralement sous l'influence de la chaleur, tout au moins en présence de matières siliceuses. Ainsi les solutions des fluorures alcalins évaporées dans des vases en verre en attaquent les parois, ce qui conduit à faire admettre la mise en liberté de petites quantités d'acide fluorhydrique ; mais il convient d'ajouter que la présence de la silice est de nature à favoriser le dédoublement, à cause de la grande affinité du fluor pour le silicium.

Les fluorures alcalins se combinent directement à une molécule d'acide fluorhydrique. Les fluorhydrates de fluorures ainsi formés sont relativement stables. Ils répondent à la formule



On peut les dessécher à la température ordinaire, dans le vide sec. Chauffés, ils perdent une molécule d'acide fluorhydrique condensable à l'état anhydre. C'est sur cette réaction que repose le meilleur procédé connu de préparation de l'acide fluorhydrique pur et sec.

Chaleur de formation. — La chaleur de neutralisation de l'acide fluorhydrique aqueux par la soude est plus grande que celle de n'importe quel acide.

M. Thomsen a trouvé pour

$$\text{Fl H Aq} \cdot \text{Na OH Aq} = 16,272 \text{ calories.}$$

Lorsque la neutralisation est achevée, l'addition à la solution de fluorure neutre d'une dose équivalente d'acide fluorhydrique aqueux provoque une absorption de chaleur assez notable; on a pour

$$\text{Na Fl Aq} \cdot \text{Fl H Aq} = -0,288,$$

tandis qu'avec les autres hydracides de la famille on a

$$\text{Br Na Aq} \cdot \text{Br H Aq} = -0,040,$$

$$\text{I Na Aq} \cdot \text{I H Aq} = -0,056.$$

Dans l'action de Fl H Aq sur Na Cl Aq on a trouvé + 0,100;

Dans l'action de Cl H Aq sur Na Fl Aq on a trouvé — 2,362.

La différence de ces deux nombres doit être égale à la différence des chaleurs de neutralisation de l'acide fluorhydrique et de l'acide chlorhydrique :

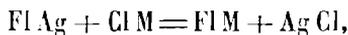
$$0,100 + 2,362 = 2,462.$$

La différence de Fl H Aq · Na OH Aq et de Cl H Aq · Na OH Aq est de 2,552.

On tire de là que l'avidité relative de l'acide fluorhydrique par rapport à l'acide chlorhydrique est très faible et égale à 0,05, c'est-à-dire que dans l'action de Cl H Aq sur Fl Na Aq 95 centièmes de la soude se portent sur l'acide chlorhydrique. Ce résultat est d'autant plus singulier que la chaleur de neutralisation de l'acide fluorhydrique par la soude l'emporte notablement sur celle de l'acide chlorhydrique.

Préparation. — Les fluorures se préparent le plus souvent par l'action de l'acide fluorhydrique aqueux sur un oxyde, un hydrate d'oxyde ou un carbonate du métal.

Les fluorures insolubles peuvent être obtenus par double décomposition; il en est de même des fluorures solubles: dans ce dernier cas on précipite le fluorure d'argent par le chlorure du métal que l'on veut combiner au fluor,



et on filtre pour séparer le chlorure d'argent.

Les fluorhydrates de fluorures alcalins sont aisés à préparer. On neu-

tralisée par un carbonate alcalin un volume connu d'acide fluorhydrique aqueux et on ajoute à la solution un volume d'acide fluorhydrique égal à celui que l'on avait employé d'abord, puis on concentre dans un vase en platine.

En général, toutes les préparations dans lesquelles on fait usage d'acide fluorhydrique libre doivent être effectuées dans des vases en platine.

Depuis que le fluor a été isolé par l'électrolyse du fluorhydrate de fluorure de potassium dissous dans l'acide fluorhydrique anhydre, on peut songer à préparer directement divers fluorures par l'action du fluor sur le métal, à une température convenable.

Caractères analytiques. — Les fluorures sont faciles à caractériser par le dégagement de vapeurs d'acide fluorhydrique auquel ils donnent lieu lorsqu'on les chauffe avec un excès d'acide sulfurique concentré. Les vapeurs acides, incolores et fumant à l'air, ainsi formées attaquent et dépolissent le verre. Si l'on ajoute de la silice divisée au mélange de fluorure et d'acide sulfurique, on dégage du fluorure de silicium, gaz incolore, fumant à l'air et déposant une croûte de silice à la surface d'une goutte d'eau portée au moyen d'une baguette en verre à l'extrémité du tube à essai.

Les fluorures solubles ne précipitent pas par le nitrate d'argent. En liqueur neutre, ils précipitent les chlorures de calcium, de baryum et de strontium. Ces précipités, gélatineux à froid et souvent peu apparents à cause de leur transparence, deviennent grenus lorsqu'on chauffe la liqueur.

Une parcelle de fluorure chauffée avec du sel de phosphore au fond d'un petit tube en verre étroit et fermé par un bout dégage assez d'acide fluorhydrique pour corroder manifestement les parois du tube.

FLUOSELS.

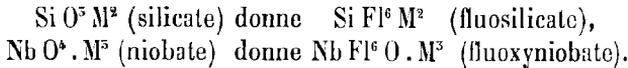
A côté des fluorures métalliques, que l'on dérive directement de l'acide fluorhydrique FH par substitution d'un métal à l'hydrogène, viennent se placer des combinaisons très intéressantes, qui peuvent être envisagées comme se rattachant à des hydracides formés par l'union de l'hydrogène à un radical composé fluoré. Tels sont les fluosilicates dérivés de l'acide hydrofluosilicique $\text{Si Fl}^{\text{e}} \cdot \text{H}^{\text{s}}$, les fluostannates, les fluotitanates, les fluozirconates, les fluotantalates dérivés des acides fluostannique, fluotitanique, fluozirconique, fluotantalique ($\text{Sn Fl}^{\text{e}} \cdot \text{H}^{\text{s}}$, $\text{Ti Fl}^{\text{e}} \cdot \text{H}^{\text{s}}$, $\text{Zr Fl}^{\text{e}} \cdot \text{H}^{\text{s}}$, $\text{Ta Fl}^{\text{e}} \cdot \text{H}^{\text{s}}$); les fluoantimoniates, les fluoarséniates dérivés des acides fluoantimonique $\text{Sb Fl}^{\text{e}} \cdot \text{H}$ et fluoarsénique $\text{As Fl}^{\text{e}} \cdot \text{H}$;

les fluoborates qui se rattachent à l'acide fluoborique $\text{BoFl}^4 \cdot \text{H}$; les fluoniobates se rattachent à l'acide fluoniobique $\text{NbFl}^7 \cdot \text{H}^2$.

Certains de ces radicaux sont à la fois fluorés et oxygénés, l'oxygène remplaçant une partie du fluor des composés précédents : fluoxyantimoniates $\text{SbFl}^4 \text{O} \cdot \text{M}$, fluoxyarséniates $\text{AsFl}^4 \text{O} \cdot \text{M}$, fluoxyniobates $\text{NbFl}^6 \text{O} \cdot \text{M}^2$, fluoxymolybdates $\text{MoFl}^4 \text{O}^2 \cdot \text{M}^2$, fluoxytungstates $\text{TuFl}^4 \text{O}^2 \cdot \text{M}^2, \dots$

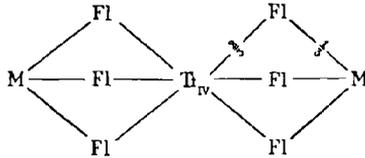
Les fluosels sont généralement envisagés comme construits d'après le même type que les sels oxygénés, le fluor remplaçant l'oxygène en tout ou en partie [Fl² équivaut à O].

Ainsi,

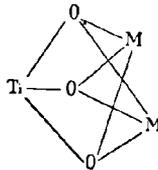


Leur constitution trouve une explication très naturelle dans la théorie du partage des valences, explication qui n'est pas incompatible avec le rapprochement que nous venons de faire entre les oxydes et les fluosels.

Un fluotitanate peut s'écrire sous la forme

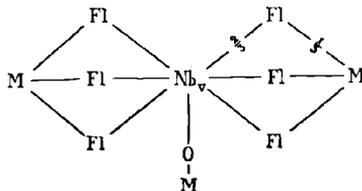


de même qu'un titanate se laisse représenter par le schéma

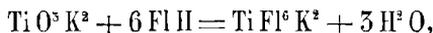


Les liens de M à O sont de $\frac{1}{3}$ valence; ceux de Ti à O sont de $\frac{4}{3}$ valence.

On a de même pour $\text{NbFl}^6 \text{O} \cdot \text{M}^2$

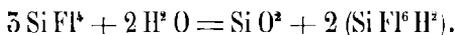


On prépare les fluosels en traitant le sel oxygéné correspondant par l'acide fluorhydrique :



ou bien on commence par attaquer l'acide oxygéné par l'acide fluorhydrique aqueux, employé en excès, et on ajoute ensuite la base.

Les acides correspondants aux fluosels peuvent prendre naissance par la décomposition incomplète d'un fluorure par l'eau :



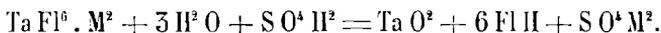
Une fois formés, on peut les utiliser à la préparation des fluosels.

Les fluosels alcalins sont généralement peu solubles dans l'eau froide, plus solubles à chaud et cristallisent aisément ; le fluosilicate de potassium est insoluble.

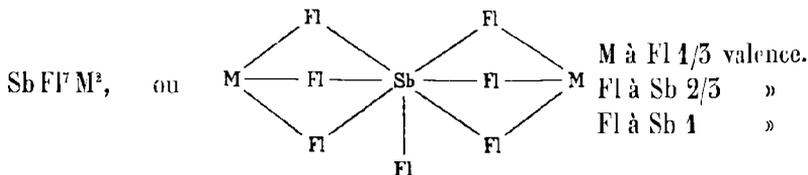
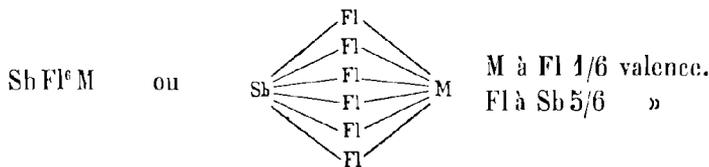
Traités par l'acide sulfurique concentré et chaud, les fluosels sont tantôt transformés en acide fluorhydrique et en un fluorure correspondant à l'acide oxygéné,

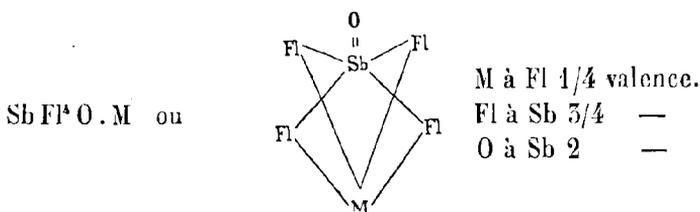


tantôt au contraire la décomposition est totale et on revient à l'acide oxygéné



Fluantimoniates et fluoxyantimoniates. — Les types des composés de ce genre correspondent aux formules



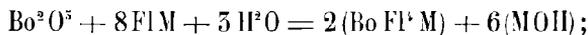


On les prépare par l'action de l'acide fluorhydrique sur les antimoniates, ou en neutralisant par un alcali une solution fluorhydrique de fluorure antimonique.

Ils sont généralement très solubles et même déliquescents, cristallisables; sous forme solide et cristalline ils se conservent assez bien, mais en solution ils se décomposent partiellement, avec mise en liberté d'acide fluorhydrique. Leurs dissolutions ne sont pas troublées par l'addition d'un acide ou d'hydrogène sulfuré. Les alcalis caustiques et les carbonates alcalins ne les troublent qu'au bout d'un certain temps.

Fluarséniates et fluoxyarséniates. — Ils appartiennent aux mêmes types que les composés précédents : As Fl⁶ M, As Fl⁷ M², As Fl⁴ O M. On les prépare par l'action de l'acide fluorhydrique sur les arséniate. Leur solubilité est plus grande que celle des fluantimoniates : aussi cristallisent-ils difficilement. A l'état sec ils se conservent, mais en solution ils mettent facilement de l'acide fluorhydrique en liberté.

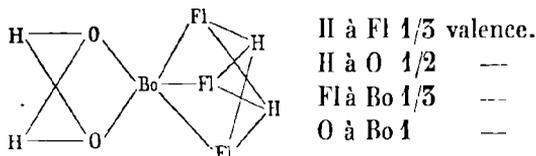
Fluoborates, Bo Fl⁴ M. — Ils s'obtiennent par neutralisation de l'acide hydrofluoborique Bo Fl⁴ M; en dissolvant une base oxygénée et l'acide borique dans l'acide fluorhydrique; par l'action de l'acide borique sur un fluorure alcalin,



dans ce cas la liqueur devient alcaline.

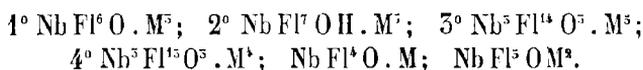
La plupart sont solubles dans l'eau et cristallisables; au rouge ils dégagent du fluorure de bore.

Les *fluoxyborates* dérivent de l'acide fluoxyborique Bo Fl⁵ O² . H⁴ et ont pour formule Bo Fl⁵ O² M⁴; on les prépare en neutralisant par un alcali l'acide fluoxyborique :



Fluoniobates, $\text{NbFl}^7 \cdot \text{M}^2$. — Les composés connus sont solubles et cristallisables; ils s'obtiennent par l'action d'un excès d'acide fluorhydrique sur les fluoxyniobates.

Fluoxyniobates. — On en connaît plusieurs types :



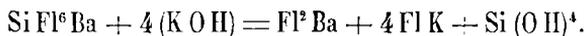
On dissout l'acide niobique hydraté dans l'acide fluorhydrique et on ajoute un fluorure alcalin à la solution.

Ils sont solubles et cristallisables.

Fluosilicates, $\text{SiFl}^6 \text{M}^2$. — La plupart des fluosilicates sont solubles dans l'eau, cristallisables; les fluosilicates de potassium, de rubidium, de césium, de baryum sont insolubles; celui de sodium est très peu soluble.

On les prépare au moyen de l'acide hydrofluosilicique $\text{SiFl}^6 \text{H}^2$, que l'on sature par un oxyde basique ou un carbonate. Les fluosilicates insolubles se forment aussi par double décomposition.

Une température élevée les décompose en fluorure métallique et en fluorure de silicium. Les alcalis caustiques les décomposent en silice et fluorure :



Avec l'acide sulfurique concentré et chaud on a un dégagement abondant de fluorure de silicium.

Les fluosilicates sont isomorphes avec les fluotitanates et les fluostannates correspondants.

Fluostannates. — Ces composés, isomorphes avec les précédents, appartiennent généralement au type $\text{SnFl}^6 \cdot \text{M}^2$, plus rarement aux types $\text{SnFl}^8 \cdot \text{M}^4$, $\text{Sn}^2 \text{Fl}^{16} \cdot \text{M}^6 \text{H}^2$.

Ils sont plus ou moins solubles dans l'eau et cristallisables.

On les prépare en traitant par un excès d'acide fluorhydrique les stannates correspondants. Avec les fluostannates de plomb et d'argent solubles, on peut obtenir par double décomposition, avec un sulfate ou un chlorure, d'autres fluostannates (zinc, cuivre, nickel, cadmium, etc.).

Fluotantalates, $\text{TaFl}^7 \cdot \text{M}^2$. — L'acide tantalique non calciné se dissout aisément dans l'acide fluorhydrique; l'addition de divers oxydes métalliques ou carbonates à la solution acide donne naissance à des fluotantalates solubles et cristallisables.

L'acide sulfurique les décompose en acide fluorhydrique, sulfate et acide tantalique.

Fluotitanates. — Isomorphes avec les fluosilicates et les fluostan-

nates, ils répondent généralement au type $Ti Fl^6 \cdot M^3$. Pour les préparer, on fait réagir l'acide fluorhydrique sur l'acide titanique, en présence d'une quantité convenable de base. Ils sont plus ou moins solubles dans l'eau et cristallisables.

Fluoxymolybdates. — Les uns correspondent aux molybdates neutres $[Mo O^3 M^2]$ et ont pour formule $Mo O^2 Fl^4 \cdot M^2$; d'autres correspondent aux molybdates acides : $Mo^2 O^4 Fl^6 \cdot M^2$. Ils sont pour la plupart solubles dans l'eau et facilement cristallisables; les sels neutres sont inaltérables à l'air, les sels acides deviennent opaques et dégagent de l'acide fluorhydrique. On les prépare par l'action de l'acide fluorhydrique en excès sur un molybdate neutre ou acide.

Fluoxytungstates. — Les tungstates, comme les molybdates, ne donnent jamais lieu, même quand on les traite par un excès d'acide fluorhydrique, qu'à la substitution du fluor à la moitié de l'oxygène : $Tu O^4 M^2$ donne $Tu O^2 Fl^4 \cdot M^2$. On connaît aussi les fluoxytungstates acides $Tu^2 O^4 Fl^6 \cdot M^2$, du reste peu stables.

Les sels du type $Tu O^2 Fl^4 \cdot M^2$ sont généralement solubles et cristallisables; on les obtient par l'action de l'acide fluorhydrique sur les tungstates.

Fluozirconates, $Zr Fl^6 \cdot M^2$; $Zr Fl^7 \cdot M^3$; $Zr Fl^5 \cdot M$; $Zr Fl^8 \cdot M^3$; $Zr^2 Fl^{15} M^5$. — Le premier type est le plus fréquent et le plus stable; il se rapproche par l'isomorphisme des fluostannates et des fluosilicates correspondants.

Le plus grand nombre des fluozirconates sont solubles et cristallisables. Pour les préparer, on ajoute un oxyde métallique convenable (potasse, soude, ammoniacque, etc.) à la solution de la zircone, $Zr O^2$, dans un excès d'acide fluorhydrique.

Chauffés au contact de l'air humide, ils dégagent de l'acide fluorhydrique et laissent un résidu de zircone et d'oxyde métallique. Les fluozirconates de potassium et de sodium résistent à cette influence.

Données thermiques relatives à la formation des fluosels.

$Bo^2 O^3 Aq$	+ 8 Fl H Aq	= 2 (Bo Fl ⁴ . H Aq)	+ 3 H ² O	29,400 calories
$Si O^2 Aq$	+ 6 Fl H Aq	= Si Fl ⁶ . H ² Aq	+ 2 H ² O	32,728 —
$Ti O^2 Aq$	+ 6 Fl H Aq	= Ti Fl ⁶ . H ² Aq	+ 2 H ² O	30,900 —
$Sn O^2 Aq$	+ 6 Fl H Aq	= Sn Fl ⁶ . H ² Aq	+ 2 H ² O	20,980 —
$Si Fl^6 \cdot H^2 Aq$	+ 2 (Na OH Aq)	= Si Fl ⁶ Na ² Aq	+ 2 H ² O	26,624 —

CHLORURES, $Cl^2 M_x$.

Propriétés. — Les chlorures qui correspondent aux acides métalliques tels que $Sn Cl^4$ ($Sn O^2$), $Ti Cl^4$ ($Ti O^2$), $Sb Cl^5$ ($Sb^2 O^5$), $Tu Cl^6$ ($Tu O^2$), etc., sont liquides ou tout au moins facilement fusibles, volatils à des températures relativement peu élevées. Ils répondent

d'épaisses fumées à l'air et se dissolvent dans l'eau avec élévation de température et formation d'hydrates, quelquefois avec décomposition partielle ou totale et production d'oxychlorures ou d'oxydes.

Les chlorures correspondant aux oxydes basiques ou salifiables ont au contraire l'aspect salin. Ils sont aux hydrates d'oxydes ce que les éthers chlorhydriques sont aux alcools :



R = radical alcoolique ou métal.

L'eau les dissout, à l'exception du chlorure d'argent et du chlorure mercurieux ($ClAg$, Cl^2Hg^2 ou $ClHg$), du protochlorure de platine $PtCl^2$, du protochlorure d'or $AuCl$, du protochlorure de rhodium $RhCl^2$.

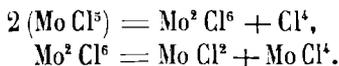
Les chlorures de plomb $PbCl^2$, de thallium $TlCl$, le protochlorure de cuivre Cu^2Cl^2 ou $CuCl$ sont très peu solubles à froid.

Quelques chlorures se décomposent au contact de l'eau en acide chlorhydrique et oxychlorures : chlorure stanneux $SnCl^2$, protochlorure d'antimoine $SbCl^3$, chlorure de bismuth $BiCl^3$.

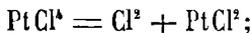
La décomposition est plus rarement complète :



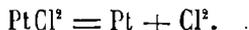
Les chlorures anhydres portés à des températures suffisamment élevées se volatilisent lorsqu'ils sont indécomposables par la chaleur. Pour d'autres il y a élimination de la totalité ou d'une partie du chlore :



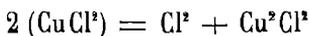
Les chlorures de platine ($PtCl^4$ et $PtCl^2$), de rhodium, d'iridium, de ruthénium, de palladium et d'or se détruisent entièrement, en laissant un résidu métallique, lorsqu'on les chauffe fortement. Avec le perchlorure de platine la décomposition peut être effectuée en deux phases. A 250° on a



à une température plus élevée on a



Le chlorure cuivrique donne



ou



$CuCl$ résiste ensuite à une température élevée.

Dans beaucoup de cas la solution aqueuse d'un chlorure peut être évaporée à sec sans qu'il se produise d'altération; dans d'autres, au contraire, à partir d'un certain degré de concentration, l'eau réagit par ses éléments sur le sel, en donnant de l'acide chlorhydrique et un oxychlorure ou un oxyde.

Ainsi, il est impossible d'évaporer à sec sans décomposition une solution de chlorure de magnésium, de chlorure d'aluminium, de chlorure de zinc.

On peut quelquefois éviter cette altération en formant une combinaison double avec le chlorhydrate d'ammoniaque.

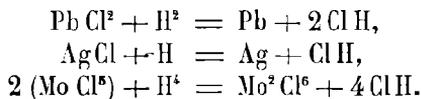
En ajoutant, par exemple, à une solution aqueuse de chlorure de magnésium une quantité équivalente de sel ammoniac, le sel double peut être entièrement déshydraté. Par calcination on élimine le sel ammoniac et il reste du chlorure de magnésium anhydre.

Le courant électrique décompose les chlorures fondus : le chlore se rend à l'électrode positive, qui doit être en charbon de cornue pour éviter l'attaque par le chlore; le métal se dépose sur l'électrode négative en fer ou en platine. Cette réaction a été utilisée pour préparer divers métaux : calcium, magnésium, lithium. De même, l'aluminium se prépare aujourd'hui par électrolyse du fluorure double d'aluminium et de sodium.

Quelques chlorures sont partiellement décomposés par la lumière : le chlorure d'argent donne du chlore et un sous-chlorure; le chlorure cuivreux se scinde en cuivre et chlorure cuivrique :



L'hydrogène réduit beaucoup de chlorures, en enlevant tout ou partie du chlore :



Les chlorures alcalins, alcalino-terreux, ceux d'aluminium et de magnésium résistent à l'action de l'hydrogène.

A une température élevée, l'oxygène déplace le chlore et forme des oxydes ou des oxychlorures. Les chlorures alcalins et alcalino-terreux, le chlorure d'argent et celui de mercure ne sont pas attaqués par l'oxygène.

Préparation. — Divers procédés sont utilisés pour la préparation des chlorures métalliques :

1° Si l'on dispose du métal libre, on peut faire réagir sur lui le

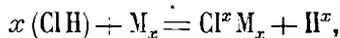
chlore à une température convenable. Tous les métaux, même le platine et l'or, se combinent directement au chlore. Si l'attaque est difficile, il convient d'employer le métal dans un état de division convenable.

On peut remplacer le métal libre par un mélange intime de l'oxyde avec du charbon que l'on soumet à l'influence du chlore sec à une température élevée. La formation du chlorure réussit même lorsque l'oxyde n'est pas réductible par le charbon seul. Ainsi l'on obtient les chlorures d'aluminium et de glucinium en chauffant au rouge dans un courant de chlore un mélange intime de charbon et d'alumine ou de glucine, bien que l'alumine et la glucine résistent à l'action du charbon aux plus hautes températures. Ce résultat s'explique simplement par ce fait que la chaleur de formation de l'oxyde de carbone, plus la chaleur de formation du chlorure métallique, donnent une somme supérieure à la chaleur de formation de l'oxyde.

La formation du sesquichlorure de chrome par l'action du chlore sur un mélange de charbon et d'oxyde de chrome se justifie de même ; mais ici le charbon seul suffit pour mettre le métal en liberté.

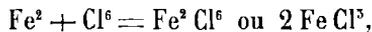
2° Au lieu de faire agir le chlore sur le métal, on peut faire agir l'acide chlorhydrique sec ou en dissolution.

L'acide chlorhydrique gazeux exige l'intervention d'une température plus ou moins élevée ; le chlorure formé avec dégagement d'hydrogène,

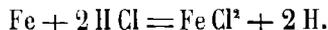


doit pouvoir se volatiliser ou fondre, afin de permettre aux corps réagissants de se trouver en contact continu.

Avec le gaz chlorhydrique à chaud le résultat n'est pas toujours le même qu'avec le chlore. Ainsi le fer et le chlore donnent du sesquichlorure



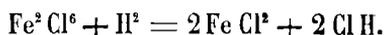
tandis qu'avec le fer et l'acide chlorhydrique on n'obtient que le protochlorure



Il est facile de voir pourquoi. En supposant que l'on puisse avoir



l'action inverse si facilement réalisable de l'hydrogène sur le sesquichlorure donnant

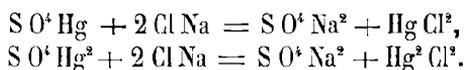


annulerait les effets de cette réaction.

L'acide chlorhydrique aqueux attaque facilement les métaux qui décomposent l'eau, tels que le fer, le zinc, le nickel. Il se dégage de l'hydrogène et l'on obtient le chlorure correspondant à l'oxyde le plus basique. Comme le produit est dissous, il faut tenir compte pendant l'évaporation de la possibilité d'une décomposition en acide chlorhydrique et en oxyde ou oxychlorure. Le cuivre décompose aussi lentement l'acide chlorhydrique aqueux, en donnant du sous-chlorure Cu Cl .

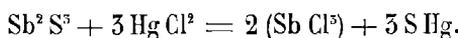
5° On dissout dans l'acide chlorhydrique aqueux un hydrate d'oxyde, un oxyde, un carbonate, un sulfure, un sulfhydrate. Les acétates et les nitrates chauffés avec un excès d'acide chlorhydrique se transforment également en chlorures; l'acide acétique volatil se dégage; l'acide nitrique réagit sur une partie de l'acide chlorhydrique et se change également en produits volatils. Dans ce dernier cas on obtient des composés plus riches en chlore s'ils existent. Ainsi l'azotate ferreux bouilli avec ClH Aq donnera du sesquichlorure de fer $\text{Fe}^2 \text{Cl}^6$.

4° On prépare un certain nombre de chlorures volatils par l'action de la chaleur sur un mélange sec de sel marin et du sulfate correspondant au métal que l'on veut combiner au chlore :



Le chlorure mercurique chauffé avec du sulfure d'antimoine donne du sulfure de mercure et du trichlorure d'antimoine.

Les deux corps se séparent aisément en raison de la plus grande volatilité du beurre d'antimoine :



Données thermiques relatives à la formation des chlorures.

$\text{Cl. H} = \text{ClH}$	+ 22	calories.
ClH. Aq	+ 17,500	—
$\text{ClH Aq. Na O H Aq} = \text{Cl Na Aq} + \text{H}^2 \text{O}$	+ 13,740	—

Un excès d'acide chlorhydrique aqueux ne modifie pas sensiblement le phénomène thermique; mais la température initiale influe sur le résultat; pour chaque degré de température en plus on trouve 0,043 calories en moins.

L'avidité relative de l'acide chlorhydrique est égale à celle de l'acide azotique et n'est dépassée par celle d'aucun autre acide. On peut donc prendre les acides chlorhydrique et azotique comme termes de comparaison pour les autres acides, en posant leur avidité égale à 1.

Chaleurs de formation des chlorures métalliques, d'après Thomsen.

	État solide.	État dissous.	Chaleur de dissolution.
Cl. K	+ 105	+ 100,8	— 4,440
Cl. Na	+ 97,3	+ 96,2	— 1,180
Cl. Az. H ⁴	+ 76,7	+ 72,7	— 5,000
Cl. Li	+ 95,5	+ 101,9	+ 8,440
Cl ² . Ca	+ 170,2	+ 187,6	+ 17,440
Cl ² . Ca. 6H ² O	+ 191,980	+ 187,6	— 4,540
Cl ² . Sr	+ 184,550	+ 195,690	+ 11,140
Cl ² . Sr. 6H ² O	+ 203,19	+ 195,690	— 7,500
Cl ² . Ba	+ 194,740	+ 196,810	+ 2,070
Cl ² . Ba. 2H ² O	+ 201,740	+ 196,810	— 4,950
Cl ² . Mg	+ 151,010	+ 186,950	+ 55,920
Cl ² . Mg. 6H ² O	+ 183,980	+ 186,950	+ 2,950
Cl ⁶ . Al ³	+ 521,960	+ 475,650	+ 153,690
Cl ² . Mn	+ 111,990	+ 128	+ 16,010
Cl ² . Mn. 4H ² O	+ 126,460	+ 128	+ 1,540
Cl ² . Zn	+ 97,210	+ 112,840	+ 15,650
Cl ² . Cd	+ 93,240	+ 96,250	+ 3,010
Cl ² . Cd. 2H ² O	+ 95,490	+ 96,250	+ 0,760
Cl ² . Fe	+ 82,050	+ 99,950	+ 17,900
Cl ² . Fe. 4H ² O	+ 97,200	+ 99,950	+ 2,750
Cl ² . Co	+ 76,480	+ 94,820	+ 18,340
Cl ² . Co. 6H ² O	+ 97,670	+ 94,820	— 2,850
Cl ² . Ni	+ 74,550	+ 93,700	+ 19,170
Cl ² . Ni. 6H ² O	+ 94,860	+ 93,700	— 1,160
Cl ² . Cu ²	+ 65,750		
Cl ² . Cu	+ 51,650	+ 62,710	+ 11,080
Cl ² . Cu. 2H ² O	+ 58,500	+ 62,710	+ 4,210
Cl ² . Pb	+ 82,770	+ 75,970	— 6,800
Cl ² . Hg ²	+ 82,550		
Cl ² . Hg	+ 63,160	+ 59,860	— 3,500
Cl ² . Hg. 2 K Cl. H ² O	+ 69,290	+ 52,900	— 16,390
Cl. Tl	+ 48,580	+ 58,480	+ 10,100
Cl. Ag	+ 29,580		
Cl. Au	+ 5,810		
Cl ³ . Au	+ 22,820	+ 27,270	+ 4,450
Cl ³ . Au. 2 H ² O	+ 28,960	+ 27,270	— 1,690
Cl ⁴ . Au. H. 4 H ² O	+ 76,950	+ 71,120	— 5,850
Cl ² . Sn	+ 80,790	+ 81,140	+ 0,550
Cl ² . Sn. 2H ² O	+ 86,560	+ 81,140	— 5,570
Cl ² . Sn. 2 K Cl. H ² O	+ 85,680	+ 72,260	— 13,420
Cl ⁴ . Sn	+ 127,250	+ 157,170	+ 29,920
Cl ⁴ . Sn. 2 K Cl	+ 151,400	+ 148,020	— 3,580
Cl ⁴ . Pt. 2 K Cl	+ 89,500	+ 75,740	— 13,760
Cl ² . Pt. 2 K Cl	+ 45,170	+ 32,950	— 12,220
Cl ² . Pd. 2 K Cl	+ 52,670	+ 59,040	+ 13,650
Cl ⁴ . Pd. 2 K Cl	+ 79,060	+ 64,060	— 15,000

Caractères analytiques. — Les chlorures solubles se reconnaissent facilement aux réactions suivantes par voie humide :

La solution additionnée d'un léger excès d'acide azotique donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc, caillébotté, soluble dans

l'ammoniaque, l'hyposulfite de sodium et le cyanure de potassium.

L'eau de chlore ajoutée à la solution acidulée avec l'acide azotique ne produit aucune coloration.

Si l'on a affaire à un chlorure insoluble, on commence par le fondre avec son poids de carbonate de soude sec, dans un creuset en porcelaine; la masse est reprise par l'eau et le liquide filtré est acidulé avec de l'acide azotique.

Les chlorures solides ne fusent pas lorsqu'on les projette sur un charbon incandescent; chauffés dans un tube fermé par un bout, ils ne dégagent pas d'oxygène. Traités par l'acide sulfurique concentré, ils dégagent de l'acide chlorhydrique sous forme de gaz incolore, acide, fumant à l'air et surtout en présence d'une goutte d'ammoniaque.

Mélangés au bioxyde de manganèse et à l'acide sulfurique concentré, ils donnent du chlore, reconnaissable à sa couleur, à son odeur et à son pouvoir décolorant.

Mélangés à du bichromate de potasse sec et traités à chaud par l'acide sulfurique concentré, ils émettent une vapeur rouge condensable en un liquide rouge, qui devient vert au contact d'une solution aqueuse d'acide sulfureux (chlorure de chromyle CrO^2Cl^2 donnant Cl II et Cr^2O^3).

Ces diverses réactions réussissent surtout bien avec les chlorures alcalins ou tout au moins avec les chlorures solubles. Si donc on voulait les utiliser pour caractériser un chlorure insoluble ou métallique, il vaudrait mieux fondre celui-ci avec du carbonate de soude, reprendre par l'eau, filtrer et *neutraliser* le liquide filtré par l'acide sulfurique et enfin évaporer à sec.

BROMURES, Br^2M_x .

Propriétés. — Les bromures métalliques se rapprochent beaucoup par leurs caractères et leurs propriétés des chlorures correspondants.

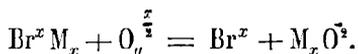
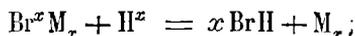
Ils sont généralement solides, à aspect salin; leur couleur dépend, comme pour les sels et les chlorures, de la nature du métal.

Beaucoup de bromures sont fusibles et même volatils, à des températures plus ou moins élevées. Les bromures d'or et de platine se décomposent à chaud en métal et en brome.

Les bromures sont solubles dans l'eau, à l'exception du bromure d'argent, du bromure mercurieux (Br^2Hg^2) et du bromure cuivreux (Br^2Cu^2); les bromures de plomb et de thallium sont très peu solubles à froid.

L'hydrogène et l'oxygène agissent sur les bromures comme sur les

chlorures :

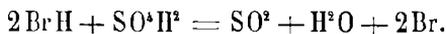


Le chlore déplace le brome et sa substitue à lui :



la réaction se produit à froid, en présence de l'eau.

L'acide sulfurique concentré chauffé avec un bromure dégage de l'acide bromhydrique (gaz acide, incolore, fumant à l'air et troublant comme l'acide chlorhydrique une goutte de solution de nitrate d'argent portée au moyen d'une baguette en verre à l'extrémité ouverte du tube à essai). Mais le phénomène se complique ici d'une réaction secondaire : une partie de l'acide bromhydrique réduit l'acide sulfurique et l'on voit apparaître des vapeurs rouges de brome qui se mélangent au gaz bromhydrique :



Préparation. — On obtient les bromures métalliques par des réactions analogues à celles qui servent pour les chlorures :

1° Combinaison directe du brome avec le métal. Le brome s'unit directement à la plupart des métaux, à des températures plus ou moins élevées.

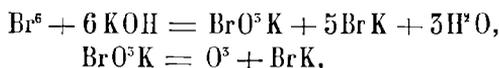
2° Action de la vapeur de brome sur un mélange incandescent d'oxyde et de charbon.

3° Action de l'acide bromhydrique gazeux sur un métal, à chaud.

4° Action de l'acide bromhydrique dissous sur un métal, sur un oxyde, un hydrate d'oxyde, un carbonate, un acétate.

Les solutions des bromures ainsi obtenues ne se laissent pas toujours dessécher sans qu'il y ait réaction des éléments du bromure sur les éléments de l'eau.

5° Action du brome sur un hydrate alcalin ou alcalino-terreux. Comme avec le chlore, il se forme un mélange de bromure et d'un sel oxygéné (bromate, hypobromite) ; on décompose ce dernier par la chaleur :

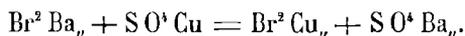


6° Les bromures insolubles peuvent être préparés par double décomposition effectuée entre un bromure alcalin soluble et un sel (sulfate ou

nitrate) du métal :



Par l'action du bromure de baryum et d'un sulfate métallique on forme des bromures solubles et du sulfate de baryum insoluble :



Données thermiques relatives à la formation des bromures.

Br.H = BrH	+	8,440	calories.
BrH.Aq	+	19,936	—
BrH Aq. NaOH Aq = BrNa Aq + H ² O	+	13,748	—

Un excès d'acide bromhydrique ne modifie pas le phénomène thermique résultant de l'action de BrH sur NaOH.

L'avidité de l'acide bromhydrique est égale à 0,89, celle de l'acide chlorhydrique étant égale à 1.

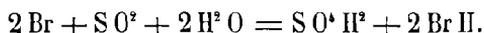
	État solide	État dissous.	Chaleur de dissolution.
Br. K	+ 95,310	+ 90,250	— 5,080
Br. Na	+ 85,770	+ 85,580	— 0,190
Br. Na. 2 H ² O	+ 90,290	+ 85,580	— 4,710
Br. Li	+ 91,310	
Br ² . Ba	+ 269,960	+ 182,620	+ 4,980
Br ² . Ba. 2 H ² O	+ 179,070	+ 174,940	— 4,130
Br ² . Sr	+ 157,700	+ 173,810	+ 16,110
Br ² . Sr. 6 H ² O	+ 181,010	+ 173,810	— 7,200
Br ² . Ca	+ 140,850	+ 165,360	+ 24,510
Br ² . Ca. 6 H ² O	+ 166,450	+ 165,360	— 1,091
Br ² . Mg	+ 165,050	
Br ⁶ . Al ²	+ 239,440	+ 410,040	+ 170,600
Br ² . Mn	+ 106,120	
Br ² . Zn	+ 75,930	+ 90,966	+ 15,030
Br ² . Cd	+ 75,200	+ 75,640	+ 0,440
Br ² . Cd. 4 H ² O	+ 82,930	+ 75,640	— 7,290
Br ² . Fe	+ 78,070	
Br ² . Co	+ 72,940	
Br ² . Ni	+ 71,820	
Br ² . Cu ²	+ 49,970		
Br ² . Cu	+ 32,580	+ 40,850	+ 8,250
Br ² . Pb	+ 64,450	+ 54,410	— 10,040
Br ² . Hg ²	+ 68,290		
Br ² . Hg	+ 50,550		
Br ² . Hg. 2 Br K	+ 51,780	+ 42,030	— 9,750
Br. Tl	+ 41,795		
Br ⁵ . Tl	+ 56,450	
Br. Ag	+ 22,700		
Br. Au	— 0,080		
Br ⁵ . Au	+ 8,850	+ 5,090	— 3,760
Br ⁴ . Au. H. 5 H ² O	+ 52,560	+ 41,160	— 11,400
Br ² . Pt. 2 Br K	+ 32,310	+ 21,680	— 10,650
Br ⁴ . Pt. 2 Br K	+ 59,260	+ 47,000	— 12,260

Caractères analytiques. — Les solutions des bromures solubles additionnées d'un léger excès d'acide azotique donnent par le nitrate d'argent un précipité blanc, caillebotté, soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide azotique. Cette réaction leur est commune avec les chlorures.

Si à une solution neutre ou rendue légèrement acide par l'acide azotique on ajoute de l'eau de chlore, le liquide prend une teinte jaune-rougeâtre, par suite de la mise en liberté du brome ; agité à ce moment avec quelques gouttes de chloroforme ou de perchlorure de carbone, le liquide cède le brome à ce dernier dissolvant, qui le concentre et le rend plus apparent par sa teinte ; un excès d'eau de chlore fait de nouveau disparaître cette teinte.

Pour réaliser cette réaction, très sensible, avec un bromure insoluble, on fond celui-ci avec du carbonate de soude ; la masse est reprise par l'eau, et le liquide, filtré pour séparer le carbonate métallique insoluble, est neutralisé par l'acide azotique.

Les bromures chauffés avec de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse ou du bichromate de potasse dégagent du brome ; celui-ci, par la couleur de ses vapeurs, peut être confondu avec le chlorure de chromyle que donnent les chlorures chauffés avec l'acide sulfurique en présence du bichromate de potasse. Cette confusion est facilement évitée si on a soin de diriger les vapeurs rouges dans une solution d'acide sulfureux, où elles se décolorent entièrement sans que le liquide prenne une coloration verte :



IODURES, I²M_x.

Propriétés. — Les iodures métalliques se rapprochent beaucoup des chlorures et des bromures correspondants. Dans certains cas cependant la couleur tend à être plus prononcée. Ainsi au bichlorure de mercure et au bibromure de mercure, qui sont incolores, correspond un bi-iodure rouge. Le chlorure de plomb est incolore, l'iodure de plomb est jaune.

La volatilité des iodures est moins grande que celle des chlorures et des bromures.

Le nombre des iodures insolubles est plus considérable que pour les chlorures et les bromures.

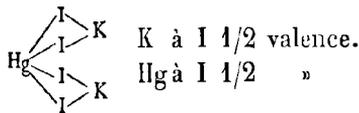
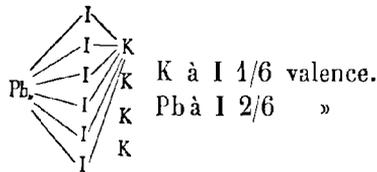
Sont insolubles dans l'eau : les iodures d'argent I Ag, d'or I Au, de cuivre I² Cu², de bismuth I³ Bi, de mercure I² Hg² et I² Hg, de platine Pt I² et Pt I⁴, de palladium Pd I², d'iridium Ir² I⁶.

Les iodures de plomb, de thallium sont très peu solubles, surtout à froid.

Les iodures métalliques solubles ou insolubles à métaux lourds ont une grande tendance à se combiner avec les iodures alcalins pour former des sels doubles généralement assez solubles. Tels sont :



Ce genre d'iodures doubles, dont on connaît du reste les analogues dans la série des chlorures, peut être envisagé dans la théorie des valences fractionnées comme construits d'après les types :



La plupart des iodures métalliques chauffés en présence de l'air ou de l'oxygène dégagent tout ou partie de leur iode et se convertissent en oxydes. Ce phénomène d'oxydation se produit même à la température ordinaire lorsque leurs solutions restent exposées au contact de l'air ; la lumière paraît favoriser l'altération.

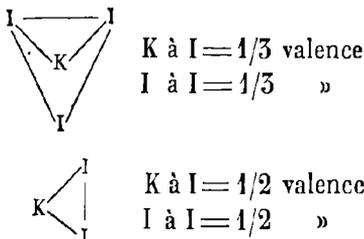
Les iodures hydratés de magnésium, de zinc, d'aluminium, ne peuvent être desséchés sans perdre de l'acide iodhydrique.

Chauffés dans un courant de chlore, les iodures sont convertis en chlorures, avec formation d'iode libre ou de chlorure d'iode. Le brome déplace également l'iode.

L'hydrogène à chaud enlève l'iode à un grand nombre d'iodures ; les iodures alcalins ne sont pas modifiés par l'hydrogène.

Les iodures alcalins forment avec l'iode des combinaisons dans lesquelles les caractères de l'iode libre subsistent en partie (coloration brune ; action sur l'acide sulfureux, sur le zinc ou le mercure) ; tels sont le bi- et le triiodure de potassium, que l'on peut représenter par les

formules schématiques suivantes :



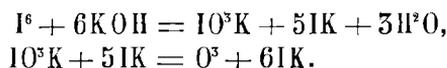
Les propriétés de ces corps montrent clairement que la molécule d'iode libre I_2 n'est pas entièrement détruite.

Préparation. — Les iodures métalliques se forment dans des conditions analogues à celles qui servent à préparer les chlorures et les bromures :

1° Action de l'iode sur un métal : iodure de mercure, de zinc, de fer, etc.

2° Action de l'acide iodhydrique sur un métal, un oxyde, un hydrate d'oxyde, un carbonate.

3° Action de l'iode sur un hydrate alcalin ou alcalino-terreux et calcination subséquente du mélange d'iodure et d'iodate qui reste après évaporation du liquide :



Comme il peut se former dans cette réaction une certaine proportion d'oxyde par l'action de l'oxygène sur l'iodure, il convient de reprendre par un peu d'eau et de neutraliser par l'acide iodhydrique.

4° Double décomposition entre un iodure alcalin et un sulfate ou un azotate métallique, donnant un iodure insoluble.

5° Double décomposition entre l'iodure de baryum et un sulfate métallique, donnant un iodure soluble et du sulfate de baryte insoluble.

6° Action de certains métaux sur l'iodure d'argent.

Données thermiques relatives à la formation des iodures.

$I.H = IH$	— 6,056
$IH.Aq$	+ 19,207
$IHAq.NaOHAq = INaAq + H^2O$	+ 13,676

L'avidité de l'acide iodhydrique est égale à 0,79, celle de l'acide chlorhydrique étant égale à 1.

	État solide.	État dissous.	Chaleur de dissolution.
I. K	+ 80,150	+ 75,020	— 5,110
I. Na	+ 69,080	+ 70,300	+ 1,220
I. Na. 2H ² O	+ 74,310	+ 70,300	— 4,010
I. Li		+ 76,110	
I ² . Ba. 7H ² O	+ 151,370	+ 144,520	— 6,850
I ² . Sr		+ 145,460	
I ² . Ca		+ 134,940	
I ⁶ . Al ²	+ 140,780	+ 518,780	+ 178
I ² . Mg		+ 134,650	
I ² . Mn		+ 75,700	
I ² . Zn	+ 49,230	+ 60,540	+ 11,310
I ² . Cd	+ 48,850	+ 47,870	— 0,960
I ² . Fe		+ 47,650	
I ² . Co		+ 42,520	
I ² . Ni		+ 41,400	
I ² . Cu ²	+ 32,520		
I ² . Pb	+ 39,800		
I ² . Hg ²	+ 48,440		
I ² . Hg	+ 34,310		
I ² . Hg. 2IK	+ 57,350	+ 27,540	— 9,810
I. Tl	+ 30,180		
I. Ag	+ 13,800		
I. Au	— 5,520		
I ² . Pd. II ² O	+ 18,180		

Caractères analytiques. — Les iodures solubles se reconnaissent facilement aux caractères suivants :

La solution neutre ou acidulée avec de l'acide azotique exempt de vapeurs nitreuses précipite en blanc jaunâtre par le nitrate d'argent; le précipité est insoluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque.

L'eau de chlore ajoutée à la solution d'un iodure par petites quantités à la fois colore d'abord la liqueur en brun, puis donne un précipité d'iode, qui finit par se dissoudre et par disparaître sous l'influence d'un excès de chlore.

La moindre trace d'iode libre se révélant par la coloration bleu intense qu'elle communique à l'empois d'amidon fraîchement préparé, ce mode de recherche est très sensible si l'on ajoute préalablement un peu d'empois d'amidon à la solution d'iode.

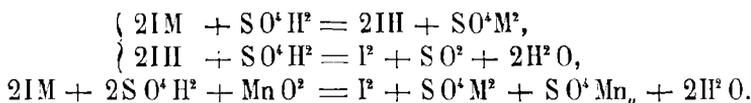
On peut aussi agiter la liqueur colorée en brun par le chlore avec du sulfure de carbone, ou du tétrachlorure de carbone ou du chloroforme. Ces réactifs enlèvent l'iode dissous à la solution aqueuse et se teintent en violet.

À l'eau de chlore on peut substituer l'eau de brome, qui déplace également l'iode et agit comme le chlore.

Dans le cas d'un iodure insoluble, on commence par le fondre avec du carbonate de soude. La masse est reprise par l'eau; on filtre et on neutralise par l'acide azotique.

L'acide azoteux agit comme le chlore et déplace l'iode.

Les iodures chauffés avec de l'acide sulfurique concentré, avec ou sans addition d'un agent oxydant, tel que le bioxyde de manganèse ou le bichromate de potasse, dégagent d'abondantes vapeurs d'iode :



Une perle de sel de phosphore saturée d'oxyde de cuivre colore la flamme du chalumeau en vert-émeraude intense lorsqu'on y ajoute un iodure. Avec un chlorure on a une flamme bleue bordée de pourpre.

CYANURES, (CAz)²M_x.

Propriétés. — Les cyanures alcalins, alcalino-terreux et le cyanure de mercure (CAz)²Hg_n sont solubles dans l'eau; les autres cyanures métalliques sont insolubles. L'alcool dissout les cyanures alcalins et le cyanure de mercure.

Les cyanures alcalins et alcalino-terreux résistent à des températures élevées lorsqu'on évite le contact de l'air; dans le cas contraire, ils absorbent l'oxygène et se convertissent en cyanates ou en isocyanates.

Les autres cyanures se décomposent par la chaleur, en laissant un résidu de métal mélangé à du carbone ou à du paracyanogène, en même temps qu'il se dégage de l'azote ou du cyanogène.

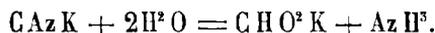
On sait, par exemple, que les cyanures de mercure et d'argent sont facilement décomposables en métal, cyanogène et paracyanogène; le cyanure d'argent se détruit même avec incandescence lorsqu'on le chauffe.

Le cyanure de fer donne de l'azote et un carbure de fer.

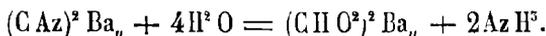
Les cyanures alcalins et alcalino-terreux solubles ont une réaction alcaline très prononcée, même en présence d'un excès d'acide cyanhydrique. Ce sont des poisons violents; leur saveur est à la fois alcaline et prussique.

Les cyanures métalliques insolubles se dissolvent à la faveur des cyanures alcalins, avec lesquels ils forment des sels doubles.

Les cyanures alcalins chauffés au contact de la vapeur d'eau se changent en ammoniacque et en formiate :

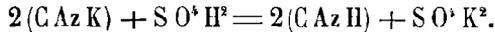


Il en est de même des cyanures alcalino-terreux. Ainsi, à 300°, on a

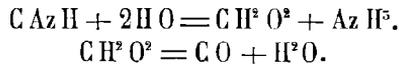


Les cyanures des métaux lourds donnent dans les mêmes circonstances de l'ammoniaque, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et un résidu de métal.

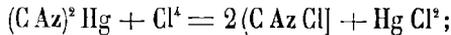
Les acides minéraux, tels que l'acide sulfurique moyennement étendu, l'acide chlorhydrique décomposent les cyanures alcalins et alcalino-terreux et mettent de l'acide cyanhydrique en liberté :



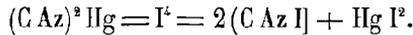
Avec l'acide sulfurique concentré il se dégage de l'oxyde de carbone, par suite de l'hydratation de l'acide cyanhydrique :



Le chlore convertit les cyanures en chlorures, avec production dans certains cas de chlorure de cyanogène :

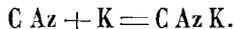


l'iode se comporte de même :



L'acide azotique concentré et bouillant et l'eau régale détruisent les cyanures.

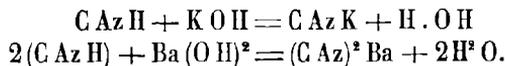
Préparation. — Certains cyanures, notamment les cyanures alcalins, prennent naissance par l'union directe du cyanogène avec le métal porté à une température suffisamment élevée :



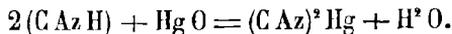
Les métaux alcalins chauffés en présence des vapeurs cyanhydriques déplacent l'hydrogène :



Les cyanures alcalins et alcalino-terreux se forment par l'action de l'acide cyanhydrique sur l'hydrate d'oxyde, en solution aqueuse ou alcoolique :



L'oxyde de mercure anhydre est facilement attaqué par l'acide cyanhydrique en présence de l'eau :



Nous avons vu au t. II, p. 569 dans quelles conditions se forment les cyanures alcalins qui peuvent servir, par voie de double décomposition, à la préparation des cyanures métalliques insolubles. Ces conditions se laissent résumer de la façon suivante :

Toutes les fois que, par suite d'une réaction quelconque, l'azote, le carbone et un métal alcalin ou alcalino-terreux se trouvent en présence à l'état libre ou à l'état naissant, à une température élevée, il y a production d'un cyanure :



Données thermiques relatives à la formation des cyanures.

C . Az . H	= CAzH gazeux	- 27,480
CAz . H	= CAzH —	+ 5,370
CAg . H . Aq		
CAzHAq . NaOHAq		+ 2,766

L'avidité de l'acide cyanhydrique est très faible, presque nulle.

CAz . K	= CAzK	+ 65,350
CAz . K . Aq	= CAzKAq	+ 62,340
CAzK . Aq	- 3,010
Cy ² . Hg	= Cy ² Hg	+ 18,950
Cy ² . Hg . Aq	= Cy ² HgAq	+ 15,986
Cy ² Hg . Aq	- 2,970
Cy . Ag	= CyAg	+ 1,395
Cy ² . Zn	= Cy ² Zn	+ 53,400
Cy ² . Cd . Aq	= Cy ² CdAq	+ 33,960
C . Az . K	= CAzK	+ 32,500

Caractères analytiques. — Les cyanures alcalins et alcalino-terreux se reconnaissent facilement au dégagement d'acide prussique auquel ils donnent lieu lorsqu'on les chauffe avec de l'acide sulfurique étendu, au dégagement d'oxyde de carbone qui se produit lorsqu'on les chauffe avec de l'acide sulfurique concentré. Leurs solutions aqueuses acidulées avec de l'acide azotique précipitent par le nitrate d'argent; le précipité est blanc, caillebotté, soluble dans un excès de cyanure de potassium. Recueilli, lavé et séché, ce précipité se décompose par la chaleur en dégageant du cyanogène.

Les cyanures alcalins et alcalino-terreux donnent, en présence d'un excès d'alcali, un précipité brun-verdâtre sale avec un sel ferroso-ferrique. Ce précipité, traité en présence de son eau mère par un excès d'acide chlorhydrique, se dissout en partie en laissant un résidu de bleu de Prusse.

Le cyanure de mercure, bien que soluble dans l'eau, ne se prête pas à ces réactions. On commence par éliminer le mercure sous forme de sulfure au moyen de l'hydrogène sulfuré; le liquide filtré, contenant

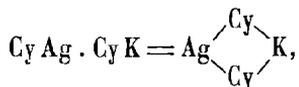
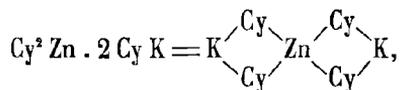
de l'acide cyanhydrique et un excès d'acide sulfhydrique, est agité avec du carbonate de plomb qui absorbe SH^2 et filtré à nouveau; on peut alors rechercher l'acide prussique au moyen du nitrate d'argent ou de la potasse et d'un sel ferroso-ferrique.

Les cyanures insolubles sont bouillis avec une solution de potasse caustique ou de carbonate de soude; la liqueur filtrée contient alors un cyanure alcalin.

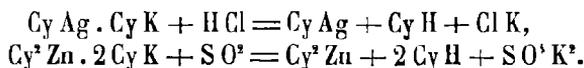
CYANURES DOUBLES.

Nous avons vu plus haut que les cyanures métalliques insolubles peuvent s'unir aux cyanures alcalins pour former des cyanures doubles, qui sont généralement solubles et cristallisables.

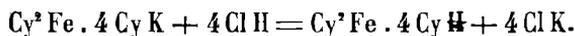
Ces cyanures doubles, dont on peut facilement représenter la constitution d'après la règle du partage des valences,



se partagent en deux classes, d'après la manière dont ils se comportent sous l'influence des acides minéraux étendus (ClH , SO^2H^2). Dans les uns il se sépare de l'acide cyanhydrique formé aux dépens du cyanure alcalin, tandis que le cyanure métallique insoluble, moins attaqué par l'acide étendu, se précipite :



Avec d'autres cyanures doubles, au contraire, tels que le cyanure double de fer et de potassium $\text{Cy}^2\text{Fe} \cdot 4\text{CyK}$, l'acide minéral étendu agissant à froid provoque également la substitution de l'hydrogène au métal alcalin; mais l'acide cyanhydrique formé ne devient plus libre, la molécule double subsiste intacte, à cette substitution près et en tant que typ

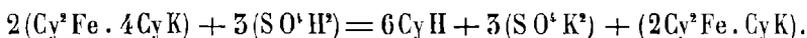


Cette distinction n'est cependant pas aussi absolue qu'on pourrait le croire au premier abord; elle repose sur une question de stabilité. Les cyanures doubles de la seconde classe, lorsqu'on les traite à chaud

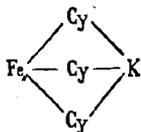
par un acide minéral étendu, perdent l'acide cyanhydrique formé par la substitution de l'hydrogène au métal alcalin.

C'est ainsi que $\text{Cy}^2\text{Fe} \cdot 4\text{CyH}$ donne de l'acide cyanhydrique et du cyanure ferreux Cy^2Fe . Le même corps traité par l'oxyde de mercure se comporte comme un mélange de 4CyH et de Cy^2Fe , donnant du cyanure de mercure et du cyanure de fer.

Le cyanure double de fer et de potassium chauffé avec de l'acide sulfurique étendu, dégage de l'acide prussique (c'est le procédé de préparation le plus usité pour l'acide prussique); on a



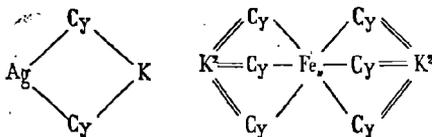
L'acide sulfurique étendu et chaud opère le remplacement des $\frac{3}{4}$ du potassium par de l'hydrogène; l'acide cyanhydrique correspondant se sépare à chaud et il reste un composé insoluble du type



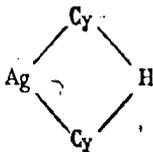
Rien n'empêche de supposer qu'avec les cyanures doubles dits de la première classe, si l'on opérât à assez basse température, la molécule double ne puisse subsister même après le remplacement du métal alcalin par l'hydrogène.

La distinction ne reposant, comme on le voit, que sur une question de stabilité relative, n'a qu'une valeur pratique, en ce sens qu'elle établit une différence marquée et fondée sur des phénomènes réels, réalisés dans les conditions ordinaires de température.

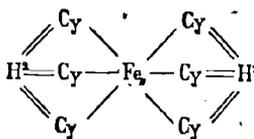
Tous les cyanures doubles, aussi bien ceux de la seconde classe que ceux de la première, se laissent représenter par des formules schématiques fondées sur la théorie du partage des valences :



Par substitution de H à K on aurait dans le premier cas



instable et donnant $\text{AgCy} + \text{HCy}$; dans le second cas on a

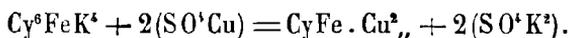


qui est stable à la température ordinaire et ne se dédouble en $\text{FeCy}^2 + 4\text{CyH}$ que lorsqu'on chauffe.

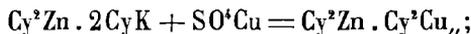
Les composés hydrogénés stables ont tous les caractères d'acides hydrogénés assez énergiques. Leur réaction est franchement acide; ils réagissent sur les hydrates d'oxydes, les oxydes et les carbonates à la manière de l'acide chlorhydrique.

Cette stabilité de la molécule double et la constitution que nous lui donnons expliquent très bien pourquoi dans ces cyanures doubles on ne retrouve ni les caractères des cyanures alcalins, ni ceux du métal associé au métal alcalin. Pour ces raisons on a été amené à envisager les cyanures doubles de la seconde classe comme formés par un radical composé (ferrocyanogène $\text{Cy}^6\text{Fe}_{iv}$, ferricyanogène $\text{Cy}^{12}\text{Fe}^2_{vi}$, cobalticyanogène $\text{Cy}^{12}\text{Co}^2_{vi}$, platinocyanogène $\text{Cy}^4\text{Pt}_{ii}$, etc.), associé à un nombre d'unités chimiques (valences) d'hydrogène ou de métal correspondant à son degré d'atomicité. Ces cyanures doubles ont reçu, d'après cette idée, les noms généralement adoptés de ferrocyanures (acide ferrocyanhydrique), de ferricyanures (acide ferricyanhydrique), de cobalticyanures (acide cobalticyanhydrique), de platinocyanures (acide platinocyanhydrique), noms qui rappellent la nomenclature suivie pour les chlorures, bromures, iodures correspondant aux acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique. Les cyanures doubles dont les acides hydrogénés correspondants n'existent pas sont désignés par les noms des deux cyanures associés : cyanure double de zinc et de potassium, cyanure double d'argent et de potassium.

Les cyanures doubles à acides stables peuvent échanger par voie de double décomposition leur métal alcalin contre un métal lourd :

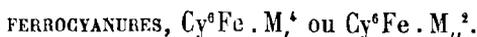


Avec un cyanure double de la première classe, tel que $\text{Cy}^2\text{Zn} \cdot 2\text{CyK}$, on a également



mais il n'est pas établi nettement si les deux cyanures insolubles sont restés combinés ou ne sont plus qu'à l'état de mélange. Nous étudierons

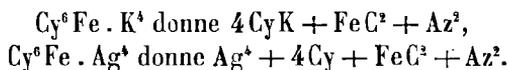
d'une manière générale les principaux types de cyanures doubles de la seconde classe.



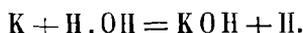
Les ferrocyanures alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau, cristallisables, de couleur jaune pâle à l'état hydraté, incolores à l'état anhydre. Les autres ferrocyanures sont insolubles dans l'eau. La couleur de ces corps varie beaucoup avec la nature du métal qui remplace le métal alcalin et ne répond pas à la couleur des autres sels de ce métal. Ainsi le ferrocyanure ferrique est bleu, tandis que les sels ferriques sont jaune-rougeâtre; le ferrocyanure cuivrique est rouge, les sels cuivriques ordinaires étant bleus ou verts.

Les ferrocyanures alcalins et alcalino-terreux solubles ont une saveur rappelant celle des sels alcalins ou alcalino-terreux correspondants; ils sont neutres; ne sont nullement vénéneux à la manière des cyanures alcalins ou alcalino-terreux simples. Le ferrocyanure de baryum offre les caractères toxiques des sels barytiques. Les caractères ordinaires des sels de fer sont entièrement masqués; le sulfhydrate d'ammoniaque ne donne pas de sulfure de fer. Au contraire, les caractères analytiques des métaux alcalins ou alcalino-terreux associés au ferrocyanogène $\text{Cy}^{\circ}\text{Fe}$ ne sont nullement modifiés. Une solution de ferrocyanure de potassium précipite par le bitartrate de soude (bitartrate de potassium), par l'acide perchlorique (perchlorate de potassium), tout comme une solution de chlorure de potassium.

A une température élevée, les ferrocyanures se comportent réellement comme des cyanures doubles, chaque cyanure se décomposant comme s'il était libre et suivant sa nature. Ainsi

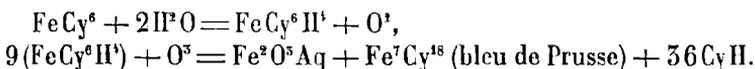


Soumis à l'électrolyse, les ferrocyanures alcalins dissous fournissent à l'électrode négative de l'alcali et de l'hydrogène :

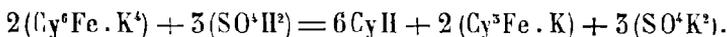


Le radical $\text{Cy}^{\circ}\text{Fe}$ qui se rend à l'électrode positive y subit divers sorts, suivant les circonstances. Si l'électrode positive est en fer ou en cuivre, il se forme du ferrocyanure ferrique (bleu de Prusse), ou du ferrocyanure cuivrique $\text{Cy}^{\circ}\text{Fe} \cdot \text{Cu},$. Si au contraire l'électrode n'est pas attaquable, il se transforme au contact de l'eau en hydrate de peroxyde de

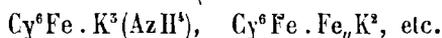
fer, acide cyanhydrique et bleu de Prusse, d'après les réactions suivantes :



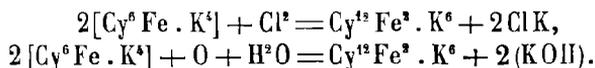
Les ferrocyanures alcalins chauffés avec de l'acide sulfurique étendu dégagent de l'acide cyanhydrique; il se forme du sulfate alcalin et un précipité blanc qui blenit au contact de l'air :



L'acide ferrocyanhydrique étant tétrabasique peut donner divers types de sels, suivant que les 4 atomes d'hydrogène y sont remplacés par le même métal ou par des métaux différents. Tels sont :



Le chlore, le brome et divers oxydants convertissent les ferrocyanures alcalins en une nouvelle classe de cyanures doubles, les ferricyanures, en enlevant le quart du métal alcalin :

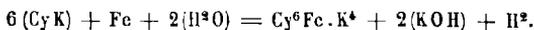


Préparation. — Le ferrocyanure de potassium, $\text{Cy}^6\text{Fe} \cdot \text{K}^4 + \text{Aq}$, ou prussiate jaune, cyanure jaune, sert de point de départ pour la préparation des autres ferrocyanures et en général de tous les composés cyanés¹.

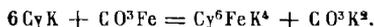
Deux méthodes sont applicables pour transformer le cyanure jaune en ferrocyanures :

1° On convertit le cyanure jaune en acide ferrocyanhydrique², que

1. Le cyanure jaune est un produit industriel et commercial. On le fabrique en ajoutant à du carbonate de potasse en fusion un mélange de matières animales et de fer divisé. Il se forme du cyanure de potassium. La masse étant traitée par l'eau, le cyanure de potassium réagit sur le fer et fournit du prussiate :



On arrive au même résultat en faisant digérer le liquide obtenu par dissolution de la masse fondue précédente avec du carbonate de fer :

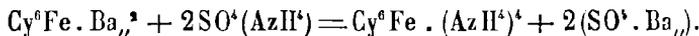


2. Pour préparer l'acide ferrocyanhydrique, on décompose le ferrocyanure de plomb ou celui de cuivre par l'hydrogène sulfuré.

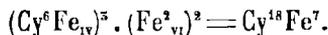
Le procédé suivant donne de meilleurs résultats. Il est fondé sur la faible solubilité de l'acide ferrocyanhydrique dans une eau chargée d'éther. On agite une solution saturée à froid de cyanure jaune avec assez d'éther pour la saturer de ce liquide, puis on ajoute une quantité suffisante d'acide chlorhydrique aqueux. L'acide ferrocyanhydrique se sépare en paillettes incolores.

l'on fait réagir sur un métal, un oxyde, un carbonate ou un hydrate d'oxyde, de même que l'on prépare les chlorures avec l'acide chlorhydrique (ferrocyanures de lithium, rubidium, césium, magnésium, baryum, strontium, calcium).

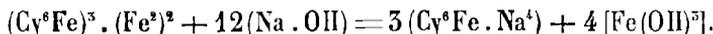
2° On précipite par un sel métallique (sulfate, chlorure, azotate) une solution de ferrocyanure alcalin, le résultat étant un ferrocyanure insoluble, ou bien on précipite le ferrocyanure de baryum par un sulfate, le résultat étant du sulfate de baryum insoluble et un ferrocyanure soluble :



Les ferrocyanures alcalins et alcalino-terreux s'obtiennent par l'ébullition du bleu de Prusse avec une solution d'hydrate alcalin ou alcalino-terreux. Le bleu de Prusse, obtenu en précipitant du cyanure jaune dissous par un sel ferrique, doit être envisagé comme un ferrocyanure ferrique :



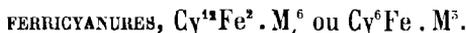
Les hydrates alcalins, en réagissant sur lui, ne font que déplacer l'hydrate ferrique :



Caractères analytiques. — Les ferrocyanures alcalins solubles se reconnaissent par les précipités variés qu'ils donnent avec divers sels métalliques :

Sels ferreux . . .	Précipité blanc devenant bleu à l'air ou par les oxydants.
Sels ferriques. . .	Précipité bleu foncé (bleu de Prusse).
Sels cuivriques. . .	Précipité rouge-pourpre.
Sels d'urane . . .	Précipité rouge.
Sels de plomb . . .	} Précipités blancs.
Sels d'argent. . .	
Sels de zinc . . .	

Les ferrocyanures métalliques insolubles sont aisément ramenés à l'état de ferrocyanures alcalins solubles par ébullition avec une solution d'alcali caustique ou de carbonate alcalin.

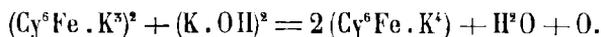


Propriétés. — Les ferricyanures alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau ; ils cristallisent aisément en cristaux rouge-rubis. Parmi les autres ferricyanures, les uns sont insolubles et les autres solubles.

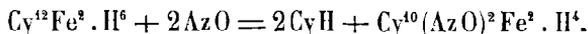
Il existe entre les ferrocyanures et les ferricyanures les mêmes relations qu'entre les sels ferreux et les sels ferriques; dans les premiers le fer est bivalent, dans les seconds il est trivalent.

Comme dans les ferrocyanures, les caractères ordinaires du fer et des cyanures simples sont masqués.

En présence des alcalis caustiques dissous, les ferricyanures jouent le rôle d'oxydants énergiques, en repassant à l'état de ferrocyanures :



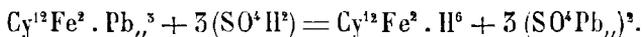
L'acide azotique étendu et chaud ou plutôt le bioxyde d'azote transforment les ferricyanures alcalins en nitroprussiates et l'acide ferricyanhydrique en acide nitroprussique :



Lorsqu'on emploie l'acide nitrique, il se forme d'abord de l'acide ferricyanhydrique, dont une partie est oxydée et fournit le bioxyde d'azote nécessaire à la production de l'acide nitroprussique. Les ferrocyanures étant facilement convertis en acide ferricyanhydrique par l'action déplaçante et oxydante de l'acide azotique, il en résulte que l'on peut obtenir directement l'acide nitroprussique au moyen d'un ferrocyanure et de l'acide azotique étendu et chaud.

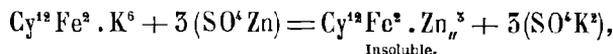
Préparation. — Le ferricyanure de potassium¹ ou cyanure rouge du commerce sert de matière première pour l'obtention de l'acide ferricyanhydrique et des ferricyanures.

Pour obtenir l'acide ferricyanhydrique, on décompose le ferricyanure de plomb par une quantité équivalente d'acide sulfurique :

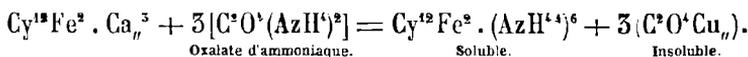


En neutralisant l'acide ferricyanhydrique dissous par une base anhydre ou hydratée, on obtient des ferricyanures.

On peut aussi faire intervenir les phénomènes de double décomposition pour préparer soit des ferricyanures insolubles, soit des ferricyanures solubles :



Insoluble.



Oxalate d'ammoniaque.

Soluble.

Insoluble.

1. Le ferricyanure de potassium se prépare en grand par l'action du chlore sur le ferrocyanure de potassium.

2. Le ferricyanure de plomb prend naissance lorsqu'on ajoute un grand excès de nitrate de plomb à une solution concentrée de cyanure rouge. Le sel de plomb cristallise par évaporation de la liqueur.

Caractères analytiques. — Les ferricyanures solubles se reconnaissent par le précipité bleu qu'ils donnent avec les sels ferreux et par la facilité avec laquelle ils sont ramenés à l'état de ferrocyanures alcalins solubles lorsqu'on les chauffe avec un alcali caustique et un corps réducteur tel que le sucre.

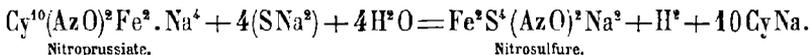
NITROPRUSSIATES, $\text{Cy}^{10}(\text{AzO})^2\text{F}, \text{M}^4,$.

Les nitroprussiates alcalins, alcalino-terreux et le nitroprussiate de plomb sont solubles dans l'eau et cristallisent en cristaux de couleur rouge-rubis, rappelant celle des ferricyanures.

Les nitroprussiates de zinc, de cuivre, de fer, de nickel, de cobalt, de manganèse, d'argent, etc., sont insolubles.

Les solutions des nitroprussiates communiquent aux sulfures et aux sulphydrates alcalins une magnifique coloration pourpre-violacé, très fugace.

A chaud, l'action des sulfures alcalins sur les nitroprussiates conduit à la production d'un nitrosulfure de fer :



Nitroprussiate.

Nitrosulfure.

Les alcalis caustiques décomposent les nitroprussiates avec mise en liberté d'azote, séparation d'hydrate ferrique et production d'un ferrocyanure et d'un nitrite.

Le chlore n'agit pas sur les nitroprussiates.

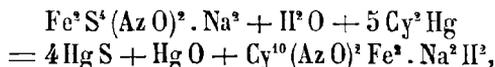
Préparation. — Le nitroprussiate de soude s'obtient en oxydant par l'acide nitrique dilué du cyanure jaune. On ajoute 850 parties d'acide azotique ordinaire, étendu préalablement de son volume d'eau, à 422 parties de cyanure jaune et on laisse la réaction oxydante s'effectuer d'abord à froid; on chauffe ensuite au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz et que le liquide ne précipite plus en bleu, mais en vert, par les sels ferreux. Par refroidissement il se sépare des cristaux de salpêtre. L'eau mère est neutralisée par le carbonate de soude, portée à l'ébullition, filtrée pour séparer un dépôt vert et enfin concentrée. Il se dépose du salpêtre et du nitroprussiate de soude.

Ce sel peut servir à l'obtention des nitroprussiates insolubles par voie de double décomposition.

L'acide nitroprussique est préparé au moyen du sel d'argent que l'on traite par une dose équivalente d'acide chlorhydrique ou au moyen du sel de baryum et de l'acide sulfurique. Il sert lui-même à former des

nitroprussiates par son action sur les oxydes, hydrates d'oxydes, carbonates.

M. Roussin prépare les nitroprussiates en faisant réagir le cyanure de mercure sur un nitrosulfure alcalin :



ou bien on sature par du bioxyde d'azote une solution de sulfate ferreux, on ajoute du cyanure de potassium et on filtre. Le liquide contenant du nitroprussiate de potassium est concentré.

En portant à l'ébullition un mélange dissous d'azotite alcalin, de perchlorure de fer et de cyanure de potassium, et en filtrant, on obtient également un nitroprussiate.

Caractères analytiques. — Les nitroprussiates solubles sont caractérisés par la belle mais fugace coloration pourpre-violacé qu'ils communiquent aux solutions des sulfures et des sulfhydrates alcalins.

COBALTICYANURES, $\text{Cy}^{12} \text{Co}^3 \cdot \text{M}^6$.

Les cobalticyanures ont la même constitution que les ferricyanures. Ils s'en rapprochent aussi par les caractères et la forme cristalline.

L'acide cobalticyanhydrique, les cobalticyanures alcalins, alcalino-terreux et celui de plomb sont solubles.

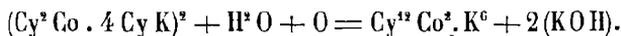
Les cobalticyanures d'argent, de cuivre, de zinc, de nickel, de cobalt, de manganèse, de fer, de cadmium sont insolubles.

Les caractères du cobalt et des cyanures simples y sont masqués.

L'acide sulfurique concentré chauffé avec un cobalticyanure dégage de l'azote, de l'acide sulfureux et un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone; en même temps il se forme du sulfate de cobalt et un sulfate du métal uni à $\text{Cy}^{12} \text{Co}^3$.

Par la calcination on a du carbure de cobalt, un cyanure alcalin ou les produits de la décomposition du cyanure métallique uni à $\text{Cy}^2 \text{Co}_n$.

Préparation. — On commence par former le sel potassique $\text{Cy}^{12} \text{Co}^3 \cdot \text{K}^6$. A cet effet, on précipite un sel cobaltique ($\text{Cl}^3 \text{Co}_n$) ou $(\text{Az O}^3)^2 \text{Co}$ par le cyanure de potassium en excès, qui redissout le cyanure cobalteux $\text{Cy}^2 \text{Co}$ d'abord formé. Le liquide est ensuite chauffé au contact de l'air, où il se change en cobalticyanure en absorbant l'oxygène :



Par double décomposition avec un sel métallique (sulfate ou chlorure) convenablement choisi on forme les cobalticyanures insolubles.

Le cobalticyanure de cuivre insoluble, obtenu par précipitation, fournit avec l'hydrogène sulfuré de l'acide cobalticyanhydrique pouvant être utilisé pour l'obtention de divers sels.

PLATINOCYANURES, $Cy^4Pt.M,^2$.

Le cyanure platineux Cy^2Pt se dissout à la faveur des cyanures alcalins et forme des sels doubles de la forme $Cy^2Pt.2CyM$, que l'on doit envisager, au même titre que les ferrocyanures, etc., comme des composés binaires du type $Cy^4Pt.M,^2$.

On peut, en effet, y remplacer le métal alcalin par de l'hydrogène ou par d'autres métaux, par voie de double décomposition.

L'acide platinocyanhydrique $Cy^4Pt.H^2$, les platinocyanures alcalins, alcalino-terreux et de magnésium sont solubles dans l'eau. Ils cristallisent assez facilement en très beaux cristaux, présentant des couleurs variées suivant le sens de la lumière qui les traverse. Ainsi les cristaux de platinocyanure de baryum sont verts si on les regarde dans le sens de l'axe principal, et jaunes suivant une direction perpendiculaire.

Les platinocyanures de cobalt, de nickel, de fer, de cuivre, d'argent, de plomb, de mercure, sont insolubles et se forment par double décomposition.

L'acide platinocyanhydrique se prépare au moyen du platinocyanure de cuivre, qui, mis en suspension dans l'eau, est décomposé par l'hydrogène sulfuré.

Le même platinocyanure de cuivre, étant traité par un excès d'eau de baryte, donne, après filtration et précipitation de l'excès de baryte par l'acide carbonique, une solution de platinocyanure de baryum, au moyen de laquelle on peut préparer d'autres platinocyanures solubles, en précipitant par un sulfate métallique convenable.

La chaleur décompose les platinocyanures.

L'acide sulfurique concentré et chaud dégage de l'oxyde de carbone et sépare du cyanure platineux.

OSMIOCYANURES, $Cy^6Os.M,^4$.

Ces sels, dont les représentants alcalins prennent naissance par la dissolution du cyanure d'osmium au moyen du cyanure alcalin, ont une structure analogue à celle des ferrocyanures; ils s'en rapprochent du reste par certains caractères.

Ils se décomposent par calcination à l'abri de l'air et laissent un résidu d'osmium métallique.

L'acide osmiocyanhydrique se prépare comme l'acide ferrocyanhydrique, en décomposant par l'acide chlorhydrique l'osmiocyanure de potassium en solution concentrée.

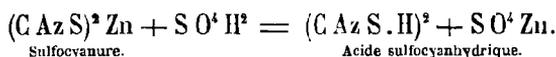
Les osmiocyanures alcalins et alcalino-terreux sont jaunes et solubles; les osmiocyanures ferreux et ferrique sont insolubles; traités par un alcali ou un hydrate alcalino-terreux, ils donnent de l'oxyde de fer et un osmiocyanure alcalin ou alcalino-terreux.

SULFOCYANURES, CAz S. M.

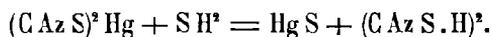
La plupart des sulfocyanures métalliques sont solubles et cristallisables : sulfocyanures d'ammonium, de potassium, de sodium, de lithium, de calcium, de strontium, de baryum, de manganèse, de magnésium, de cérium, de lanthane, de didyme, d'yttrium, de glucinium, de chrome, d'étain (stanneux), de fer (ferreux et ferrique), d'urane, de zinc.

Les sulfocyanures d'argent, de bismuth, de cuivre (cuivreux et cuivrique), de mercure (mercureux et mercurique), de cadmium, de thallium sont ou insolubles ou très peu solubles.

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendu décomposent les sulfocyanures des métaux dont les sulfures sont décomposables par ces acides (sulfocyanures alcalins, alcalino-terreux, de fer, de manganèse, de zinc, etc.) :



Les autres sulfocyanures se laissent transformer en acide sulfocyanhydrique au moyen de l'hydrogène sulfuré :



L'acide sulfocyanhydrique et les sulfocyanures solubles communiquent aux solutions des sels ferriques ($\text{Fe}^2 \text{Cl}^6$) une coloration rouge intense, par suite de la formation de sulfocyanure ferrique $(\text{CAzS})^6 \text{Fe}^3$, sel soluble et fortement coloré en rouge.

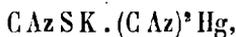
L'acide azotique, le chlore, le brome, en agissant à chaud sur une solution de sulfocyanure, donnent un dépôt jaune de persulfocyanogène.

Avec le permanganate de potasse en solution alcaline on forme un sulfate et un cyanate.

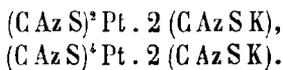
Le perchlorure de phosphore donne du chlorure de cyanogène :



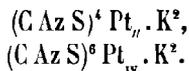
Les sulfocyanures ont une grande tendance à former des sels doubles en s'unissant soit aux cyanures métalliques,



soit aux sulfocyanures métalliques,



Ces deux derniers sels doubles constituent des types analogues aux platinocyanures. On peut y remplacer K^2 par H^2 ou par M^2 par voie de double décomposition, ce qui conduit à leur donner les formules binaires :



Il en est de même du sulfocyanure double de chrome et de potassium $\text{Cr}^2 (\text{C Az S})^{12} \cdot \text{K}^6$, auquel correspond un acide chromosulfocyanhydrique $\text{Cr}^2 (\text{C Az S})^{12} \cdot \text{H}^6$ et des chromosulfocyanures $\text{Cr}^3 (\text{C Az S})^{12} \cdot \text{M}^6$.

Préparation. — Les points de départ de la préparation de tous les sulfocyanures sont ceux de potassium et d'ammonium.

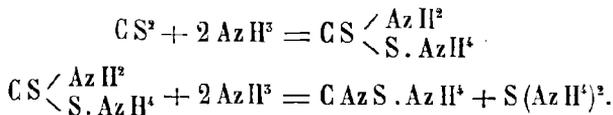
Le premier prend naissance par simple addition du soufre au cyanure alcalin, à une température suffisamment élevée :



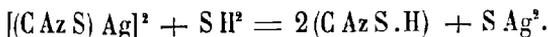
Il suffit de chauffer au rouge sombre un mélange de ferrocyanure de potassium sec, de carbonate de potasse et de soufre.

La masse fondue étant reprise par l'eau cède à ce dissolvant du sulfocyanure de potassium.

Par l'action à chaud de l'ammoniaque, en solution aqueuse ou alcoolique, sur le sulfure de carbone il se forme du sulfocyanure d'ammonium :



Les sulfocyanures de potassium ou d'ammonium ainsi obtenus donnent, avec les sels d'argent ou les sels mercuriques, des précipités insolubles ; ceux-ci, lavés et mis en suspension dans l'eau fourniront de l'acide sulfocyanhydrique sous l'influence de l'hydrogène sulfuré :



Grâce à ce dernier et par son action sur les oxydes, les hydrates d'oxydes, les carbonates, on pourra obtenir un grand nombre de sulfocyanures.

Une autre méthode consiste à faire réagir un sulfate sur une solution de sulfocyanure de baryum.

Quant aux sulfocyanures insolubles, on les prépare par double décomposition effectuée entre un sulfocyanure alcalin et un sel (azotate, chlorure, sulfate) du métal que l'on veut combiner au radical sulfocyanogène (CAz S.).

Caractères analytiques. — Les sulfocyanures solubles se caractérisent le mieux par la couleur rouge intense qu'ils communiquent aux solutions de perchlorure de fer ou de sulfate ferrique.

Les sulfocyanures insolubles seront, pour effectuer cette réaction, préalablement transformés en sulfocyanures solubles ou en acide sulfocyanhydrique par ébullition avec une solution de carbonate de soude ou par l'action de l'hydrogène sulfuré en présence de l'eau.

ISOSULFOCYANURES.

Les belles recherches de M. Hofmann sur les isosulfocyanures à radicaux alcooliques ou huiles de moutarde conduisaient à faire admettre la possibilité de l'existence d'isosulfocyanures métalliques construits d'après le type $Az \begin{matrix} \ll C S \\ M \end{matrix}$.

L'acide persulfocyanique, qui se forme en assez fortes proportions dans la préparation de l'oxysulfure de carbone, étant traité par une solution alcoolique de potasse, se transforme en isosulfocyanure de potassium. Ce sel est très soluble dans l'eau, avec abaissement de température, presque insoluble dans l'alcool fort, assez soluble dans l'alcool étendu, d'où il peut se séparer en fines aiguilles groupées en houppes, contenant 1/2 molécule d'eau de cristallisation (CAz S K)². H² O.

Les acides précipitent de ses solutions aqueuses, plus ou moins rapidement selon leur concentration, un corps jaune.

Les sels ferriques neutres fournissent une coloration brune, et non rouge comme cela a lieu avec le vrai sulfocyanure.

En liqueur acide le perchlorure de fer ne donne rien.

Le nitrate d'argent donne avec l'isosulfocyanure un précipité jaune, très peu soluble dans l'ammoniaque ; avec le sulfocyanure le précipité est blanc et soluble dans l'ammoniaque.

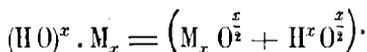
	Sulfocyanure.	Isosulfocyanure.
Acétate basique de plomb.	Précipité blanc.	Précipité jaune.
Sulfate de cuivre.	Précipité noir pulvérulent.	Précipité jaune-verdâtre.
Sulfate de cobalt.	Coloration rose.	Précipité brun-verdâtre.
Sulfate de nickel.	Coloration verdâtre.	Précipité rougeâtre.
Sulfate de cadmium.	Rien.	Précipité blanc-jaunâtre.
Chlorure stanneux.	Rien.	Précipité jaune volumineux.
Chlorure mercurique.	Rien.	Précipité blanc volumineux.
Azotate mercurieux.	Précipité gris.	Précipité noir.

En évaporant à plusieurs reprises au bain-marie l'isosulfocyanure dissous et en le reprenant, après évaporation, par l'eau, on le convertit presque entièrement en sulfocyanure ordinaire. La fusion à sec opère une transformation totale.

Sels oxygénés.

HYDRATES, $(\text{HO})^x \cdot \text{M}_x$.

Sous le nom d'*hydrates* on désigne les combinaisons hydroxylées des métaux. On peut aussi les envisager comme des hydrates des oxydes métalliques. En effet



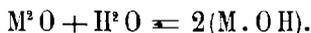
Les hydrates des métaux alcalins (K.OH, Na.OH, Li.OH...) sont incolores, solides, fusibles à des températures plus ou moins élevées, indécomposables par la chaleur et volatils à haute température; ils sont très solubles dans l'eau, déliquescents, difficilement cristallisables, caustiques, à réaction fortement alcaline, solubles dans l'alcool. Ils réagissent fortement sur les acides, en donnant des sels proprement dits et de l'eau.

Les hydrates alcalins prennent naissance :

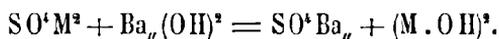
1° Par l'action de l'eau sur un métal alcalin,



2° Par l'action de l'eau sur un oxyde alcalin anhydre,

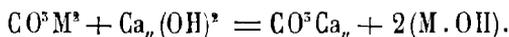


3° Par l'action de l'hydrate de baryum sur un sulfate alcalin dissous,

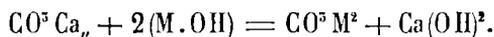


4° Par l'action de l'hydrate de baryum ou de calcium sur un carbo-

nate alcalin dissous :

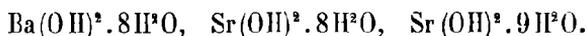


Ces deux réactions peuvent s'effectuer à froid, plus rapidement à chaud, pourvu que la liqueur soit assez étendue pour éviter l'influence équilibrante de la réaction inverse :



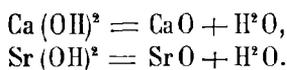
Les hydrates alcalino-terreux $\text{M}_n(\text{OH})^2$ sont également solubles dans l'eau, moins pourtant que les hydrates alcalins ; l'hydrate de chaux est particulièrement peu soluble.

Les hydrates de baryum et de strontium sont notablement plus solubles à chaud qu'à froid ; ils cristallisent par le refroidissement de leurs solutions saturées à chaud, sous la forme de belles lames contenant de l'eau de cristallisation :



Ils sont insolubles dans l'alcool. Leur réaction est franchement alcaline ; ils réagissent immédiatement sur les acides pour former un sel et de l'eau.

Les hydrates de calcium et de strontium se décomposent au rouge, avec dégagement d'eau et formation d'oxydes anhydres :



L'hydrate de baryum résiste mieux à l'action de la chaleur et se rapproche à ce point de vue des hydrates alcalins ; il ne perd que son eau de cristallisation.

Les hydrates alcalino-terreux s'obtiennent :

1° Par la combinaison directe de l'eau avec l'oxyde anhydre ; cette réaction est fortement exothermique. L'oxyde de baryum anhydre en gros fragments plongé dans l'eau dégage assez de chaleur pour devenir incandescent.

2° Les sulfures alcalino-terreux se laissent désulfurer au moyen d'un oxyde métallique ou d'un hydrate formant un sulfure insoluble :

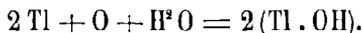


3° Le sulfure de baryum dissous dans l'eau se décompose en donnant de l'hydrate barytique qui cristallise et de l'hydrogène sulfuré ou un

sulfhydraté de baryum :



Par sa solubilité dans l'eau, sa réaction franchement alcaline, l'hydrate de thallium Tl. OH se rapproche des hydrates alcalins, dont il offre le type de composition. Il se forme par l'oxydation du thallium au contact de l'air humide :

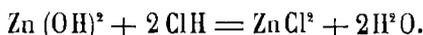


Le sulfate de thallium traité par l'hydrate barytique donne un précipité de sulfate de baryum, tandis que l'hydrate thalleux reste dissous.

Chaleurs de formation des hydrates alcalins et alcalino-terreux.

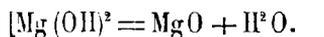
K. O. H. Aq	$\dots\dots = \text{K OH Aq}$	$\dots\dots + 116,460$
$\text{K}^2. \text{O. H}^2\text{O}$	$\dots\dots = 2 (\text{K OH})$	$\dots\dots + 137,980$
$\text{K}^2. \text{O. Aq}$	$\dots\dots = 2 (\text{K OH Aq})$	$\dots\dots + 164,560$
$2 (\text{K OH}). \text{Aq}$	$\dots\dots = 2 (\text{K OH Aq})$	$\dots\dots + 26,580$
Na. O. H. Aq	$\dots\dots = \text{Na OH Aq}$	$\dots\dots + 111,810$
$\text{Na}^2. \text{O. H}^2\text{O}$	$\dots\dots = 2 (\text{Na OH})$	$\dots\dots + 155,580$
$\text{Na}^2. \text{O. Aq}$	$\dots\dots = 2 \text{Na OH Aq}$	$\dots\dots + 155,260$
$2 (\text{Na OH}). \text{Aq}$	$\dots\dots = 2 (\text{Na OH Aq})$	$\dots\dots + 49,880$
Li. O. H. Aq	$\dots\dots = (\text{Li OH Aq})$	$\dots\dots + 117,440$
$\text{Li}^2. \text{O. Aq}$	$\dots\dots = 2 (\text{Li OH Aq})$	$\dots\dots + 166,520$
$\text{Ba}_r. \text{O}^2. \text{H}^2. \text{Aq}$	$\dots\dots = (\text{Ba (OH)}^2 \text{Aq})$	$\dots\dots + 227,420$
Ba. O. Aq	$\dots\dots = \text{Ba (OH)}^2 \text{Aq}$	$\dots\dots + 158,760 ?$
$\text{Ba. O. H}^2\text{O}$	$\dots\dots = \text{Ba (OH)}^2$	$\dots\dots + 146,500 ?$
$\text{Ba (OH)}^2. \text{Aq}$	$\dots\dots = \text{Ba (OH)}^2 \text{Aq}$	$\dots\dots + 12,260 ?$
$\text{Sr. O}^2. \text{H}^2. \text{Aq}$	$\dots\dots = (\text{Sr (OH)}^2 \text{Aq})$	$\dots\dots + 226,140$
Sr. O. Aq	$\dots\dots = \text{Sr (OH)}^2 \text{Aq}$	$\dots\dots + 157,780$
$\text{Sr. O. H}^2\text{O}$	$\dots\dots = \text{Sr (OH)}^2$	$\dots\dots + 146,140$
$\text{Sr (OH)}^2. \text{Aq}$	$\dots\dots = \text{Sr (OH)}^2 \text{Aq}$	$\dots\dots + 11,640$
$\text{Ca. O}^2. \text{H}^2. \text{Aq}$	$\dots\dots = \text{Ca (OH)}^2 \text{Aq}$	$\dots\dots + 217,620$
Ca. O. Aq	$\dots\dots = \text{Ca (OH)}^2 \text{Aq}$	$\dots\dots + 149,260$
$\text{Ca. O. H}^2\text{O}$	$\dots\dots = \text{Ca (OH)}^2$	$\dots\dots + 146,470$
$\text{Ca (OH)}^2. \text{Aq}$	$\dots\dots = \text{Ca (OH)}^2 \text{Aq}$	$\dots\dots + 2,790$

Les hydrates de la série magnésienne, $\text{M}_r(\text{OH})^2$ [$\text{Mg}(\text{OH})^2$, $\text{Zn}(\text{OH})^2$, $\text{Mn}(\text{OH})^2$, $\text{Fe}(\text{OH})^2$, $\text{Co}(\text{OH})^2$, $\text{Ni}(\text{OH})^2$, $\text{Cu}(\text{OH})^2$, $\text{Cd}(\text{OH})^2$] sont gélatineux, amorphes, insolubles dans l'eau ou à peu près (hydrate de magnésium), de couleur variable selon la nature du métal et rappelant celle des sels correspondants; ils se dissolvent facilement dans les acides, en donnant de l'eau et un sel :



Sous l'influence de la chaleur ils se déshydratent facilement, en don-

nant un oxyde anhydre



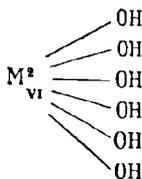
Quelques-uns sont susceptibles d'absorber de l'oxygène sous l'influence de l'air ou d'oxydants tels que le chlore, le brome en liqueurs alcalines et passent à l'état d'oxydes supérieurs ; tels sont les hydrates ferreux, manganoux. Les hydrates de nickel et de cobalt ne s'oxydent que sous l'influence des hypochlorites ou des hypobromites.

Ces hydrates s'obtiennent généralement en précipitant un sel correspondant par un alcali caustique ou par un hydrate alcalino-terreux, ou encore par l'ammoniaque.

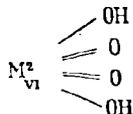
Si l'hydrate métallique est susceptible de s'unir à l'hydrate alcalin, comme cela arrive avec l'hydrate de zinc, il convient de doser l'alcali de manière à saturer exactement l'acide du sel.

Ce que nous venons de dire des hydrates magnésiens s'applique aux hydrates des autres métaux lourds : hydrates de plomb $(\text{PbOH})^2$, hydrate stanneux $\text{Sn}(\text{OH})^2$; hydrates des sesquioxydes de fer, de chrome, d'aluminium, etc., du type $\text{M}_{\text{vi}}^2(\text{OH})^6$ ou $\text{M}_{\text{iii}}(\text{OH})^3$.

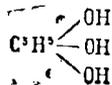
Ces derniers hydrates, plus complexes, éprouvent souvent pendant la dessiccation, même à la température ordinaire, une déshydratation partielle, avec production d'anhydrides intermédiaires. Ainsi,



peut donner des corps tels que



en perdant $2\text{H}^2\text{O}$, de même que la glycérine



peut donner, en perdant H^2O , $\text{C}^3\text{H}^5 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$, glycide.

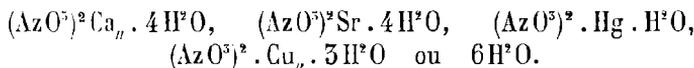
Données thermiques relatives à la formation des principaux hydrates métalliques (d'après Thomson).

Mg. O. H ² O	+ 148,960
Mn. O. H ² O	+ 94,770
Zn. O. H ² O	+ 82,680
Fe. O. H ² O	+ 68,280
Co. O. H ² O	+ 63,400
Ni. O. H ² O	+ 60,840
Cd. O. H ² O	+ 65,680
Cu. O. H ² O	+ 57,520
Sn. O. H ² O	+ 68,090
Su. O ² . H ² O	+ 135,500
Al ² . O ³ . x H ² O	+ 388,920
Fe ² . O ³ . x H ² O	+ 491,150
Co ² . O ³ . x H ² O	+ 449,380
Ni ² . O ³ . x H ² O	+ 420,380
Pb ² . O ³ . x H ² O	+ 86,340
Au ² . O ³ . x H ² O	- 13,190
Bi ² . O ³ . 3 H ² O	+ 137,740

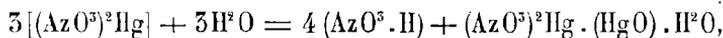
AZOTATES, AzO⁵. M, (AzO⁵)². M_x.

L'acide azotique, qui se rattache au type azotate (AzO⁵.H), est monobasique.

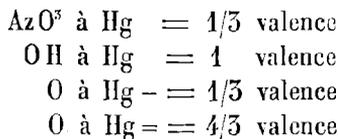
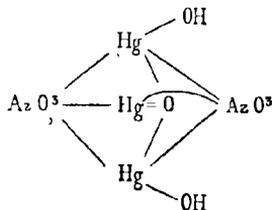
Les azotates sont généralement solubles dans l'eau et cristallisables ; les uns cristallisent à l'état anhydre (azotates de potassium, d'ammonium, de sodium, de baryum, de plomb, d'argent) ; les autres se séparent de leurs solutions avec plus ou moins de molécules d'eau :



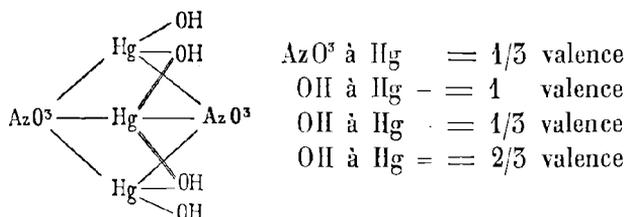
Quelques azotates se convertissent facilement au contact de l'eau en azotates basiques, avec mise en liberté d'acide azotique ; les sels neutres correspondants ne sont stables qu'en présence d'un excès d'acide azotique ou sous forme solide. L'azotate mercurique se convertit au contact de l'eau froide en un azotate basique. On a



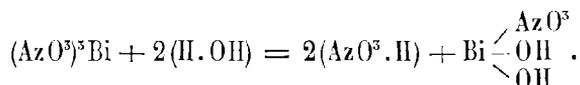
composé qui se laisse représenter par le schéma



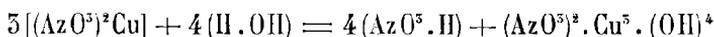
Ce sel basique représente l'anhydride partiel du composé



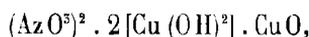
Le nitrate de bismuth $(AzO^3)^3 Bi$ donne avec l'eau un sous-nitrate,



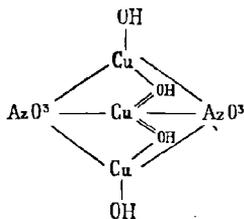
Le nitrate de cuivre cristallisé ne peut être desséché sans perte d'acide azotique; il reste un résidu d'azotate tribasique,



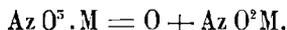
ou



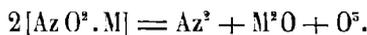
dont la structure peut se représenter par la même formule que celle de l'azotate basique de mercure :



Soumis à l'action de la chaleur (rouge naissant), les azotates alcalins perdent de l'oxygène et se changent en azotites, qui sont plus stables :

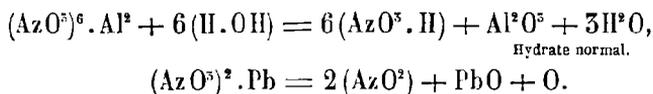


Si la température est plus élevée, les azotites eux-mêmes se décomposent, en donnant de l'azote, de l'oxygène et un oxyde anhydre :



Les azotates alcalino-terreux, terreux et métalliques se décomposent plus facilement, en laissant un résidu d'oxyde anhydre et en dégagant,

suivant les cas, de l'acide azotique si la base est faible et l'azotate hydraté, ou de l'oxygène et de l'acide hypoazotique :

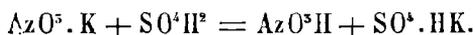


On a tiré parti de la plus ou moins grande facilité avec laquelle se décomposent les azotates sous l'influence de la chaleur pour opérer des séparations de métaux. Ainsi, l'azotate de magnésium se décomposant à une température notablement inférieure à celle qui provoque l'altération de l'azotate de calcium, on peut séparer la magnésie de la chaux par calcination ménagée du mélange des deux nitrates.

C'est encore sur ce fait que Debray a fondé une méthode de séparation du cérium d'avec le lanthane et le didyme.

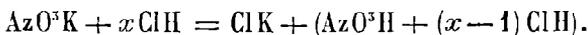
Les nitrates se distinguent par leur pouvoir oxydant énergique, qui se révèle lorsqu'on les chauffe à sec avec un corps combustible (soufre, carbone, matières organiques diverses); aussi fusent-ils et déflagrent-ils lorsqu'on les projette sur un charbon incandescent; cet effet peut cependant être enrayé si le sel contient beaucoup d'eau de cristallisation, qui en se séparant éteint le charbon. La préparation de la poudre ordinaire (mélange de salpêtre, de charbon et de soufre) est fondée sur ces faits.

Traités par l'acide sulfurique monohydraté, les nitrates dégagent de l'acide azotique plus ou moins concentré, suivant que le nitrate est anhydre ou hydraté,

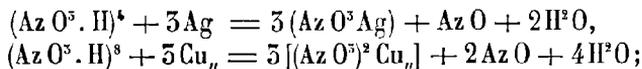


Avec l'acide chlorhydrique concentré les nitrates donnent un mélange chlorurant qui fonctionne comme l'eau régale.

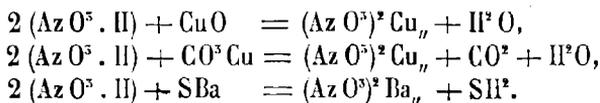
On a en effet



Préparation. — Les nitrates se préparent généralement : 1° par l'action de l'acide azotique sur un métal :



2° Par l'action de l'acide azotique sur un oxyde, un sulfure, un carbonate du métal :

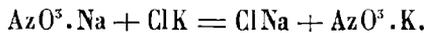


3° En chauffant les chlorures avec un excès d'acide azotique, on détruit l'acide chlorhydrique et il reste un azotate.

4° L'oxydation des sulfures métalliques par l'acide azotique conduit aussi à la production d'azotates; mais, dans ce cas, une partie du soufre étant convertie en acide sulfurique, l'azotate est mélangé de sulfate. C'est ce qui arrive, par exemple, lorsqu'on oxyde du sulfure de cuivre ou du sulfure de plomb par l'acide nitrique.

5° L'azotate de baryum est utilisé pour préparer la plupart des azotates, par double décomposition avec un sulfate métallique.

6° L'azotate de sodium, que l'on trouve en abondance au Chili, sert de matière première pour la préparation de l'acide azotique et par conséquent des azotates. Il est directement transformé en azotate de potasse par l'évaporation de sa solution, en présence du chlorure de potassium. Le chlorure de sodium, qui n'est pas sensiblement plus soluble à chaud qu'à froid, se sépare en cristaux pendant la concentration :



Données thermiques relatives à la formation des nitrates.

K. Az. O ⁵	+ 119,480	K. O. Az O ³	+ 121,485
Az O ⁵ K. Aq	— 8,520	K ² . O. Az ² O ⁵ Aq	+ 192,100
Na. Az. O ⁵	+ 111,250	Na. O. Az O ³	+ 115,255
Az O ⁵ Na. Aq	— 5,030	Na ² . O. Az ² O ⁵ Aq	+ 182,620
Li. Az. O ³	+ 111,615	Li. O. Az O ³	+ 113,620
Az O ⁵ Li. Aq	+ 0,300	Li ² . O. Az ² O ⁵ Aq	+ 194,010
Tl. Az. O ⁵	+ 58,150	Tl. O. Az O ³	+ 60,155
Az O ⁵ Tl. Aq	— 9,910	Tl ² . O. Az ² O ⁵ Aq	+ 66,540
Ag. Az. O ⁵	+ 28,740	Ag. O. Az O ³	+ 30,745
Az O ⁵ Ag. Aq	— 5,440	Ag ² . O. Az ² O ⁵ Aq	+ 16,780
Ba. Az ² . O ⁵	+ 226,240?	Ba. O ² . Az ² O ⁴	+ 250,250?
(Az O ⁵) ² Ba. Aq	— 9,400	Ba. O. Az ² O ⁵ Aq	+ 187,020?
Sr. Az ² . O ⁵	+ 219,820	Sr. O ² . Az ² O ⁴	+ 223,830
(Az O ⁵) ² Sr. Aq	— 4,620	Sr. O. Az ² O ⁵ Aq	+ 185,410
Ca. Az ² . O ⁵	+ 202,630	Ca. O ² . Az ² O ⁴	+ 206,640
(Az O ⁵) ² Ca. Aq	+ 5,950	Ca. O. Az ² O ⁵ Aq	+ 117,160
Pb. Az ² . O ⁵	+ 103,500	Pb. O ² . Az ² O ⁴	+ 109,470
(Az O ⁵) ² Pb. Aq	— 7,610	Pb. O. Az ² O ⁵ Aq	+ 68,070
Sr. O ² . Az ² O ⁴ . 4 H ² O	+ 231,510	(Az O ⁵) ² Sr 4 H ² O. Aq	— 12,300
Ca. O ² . Az ² O ⁴ . 4 H ² O	+ 218,440	(Az O ⁵) ² Ca 4 H ² O. Aq	— 7,250
Mg. O ² . Az ² O ⁴ . 6 H ² O	+ 214,530	(Az O ⁵) ² Mg 6 H ² O. Aq	— 4,220
Mg. O. Az ² O ⁵ Aq	+ 176,480		
Mn. O ² . Az ² O ⁴ . 6 H ² O	+ 157,700	(Az O ⁵) ² Mn 6 H ² O. Aq	— 6,150
Mn. O. Az ² O ⁵ Aq	+ 117,720		
Zn. O ² . Az ² O ⁴ . 6 H ² O	+ 142,180	(Az O ⁵) ² Zn 6 H ² O. Aq	— 5,840
Zn. O. Az ² O ⁵ Aq	+ 102,510		
Cd. O ² . Az ² O ⁴ . 4 H ² O	+ 125,170	(Az O ⁵) ² Cd 4 H ² O. Aq	— 5,040
Cd. O. Az ² O ⁵ Aq	+ 86,000		
Ni. O ² . Az ² O ⁴ . 6 H ² O	+ 124,720	(Az O ⁵) ² Ni 6 H ² O. Aq	— 7,470
Ni. O. Az ² O ⁵ Aq	+ 83,420		

Co. O ² . Az ² O ⁴ . 6 H ² O . . .	+ 123,350	(AzO ²) ² Co 6 H ² O . Aq . . .	— 4,960
Co. O. Az ² O ³ Aq	+ 84,540		
Cu. O ² . Az ² O ⁴ . 6 H ² O . . .	+ 96,950	(AzO ²) ² Cu 6 H ² O . Aq . . .	— 10,710
Cu. O. Az ² O ³ Aq	+ 52,410		
Hg ² . O. Az ² O ³ Aq.	+ 47,990		
Hg. O. Az ² O ³ Aq	+ 37,070		

Caractères analytiques. — Les nitrates projetés sur un charbon incandescent déflagrent et activent la combustion.

Chauffés à sec dans un tube, à une température suffisamment élevée, celle du ramollissement du verre, ils dégagent ou des vapeurs nitreuses mélangées d'oxygène (nitrates métalliques) ou de l'oxygène (nitrates alcalins).

Chauffés avec de l'acide sulfurique, ils émettent des vapeurs d'acide azotique, mélangées souvent de vapeurs nitreuses. L'acide azotique, que l'on peut condenser, se reconnaît facilement par son action sur le cuivre, qu'il dissout avec dégagement de bioxyde d'azote et formation de nitrate de cuivre, ainsi que par son action sur le sulfate ferreux, avec lequel il donne à froid une liqueur brun foncé, qui devient jaune clair à chaud, en dégageant du bioxyde d'azote.

AZOTITES OU NITRITES, (AzO²)²M_x.

Comme les nitrates, les nitrites sont pour la plupart solubles dans l'eau; quelques-uns sont déliquescents et solubles dans l'alcool.

Le nitrite d'argent est très peu soluble à froid dans l'eau et se sépare par refroidissement de ses dissolutions saturées à chaud, sous la forme de longues et fines aiguilles.

Les nitrites alcalins et alcalino-terreux ont une réaction alcaline; ils cristallisent moins facilement que les nitrates correspondants.

Les nitrites alcalins résistent assez bien à l'action d'une température élevée; les autres nitrites sont détruits, avec formation d'un oxyde métallique.

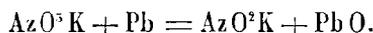
L'acide sulfurique étendu dégage de l'acide nitreux, facile à reconnaître par son action sur l'iodure de potassium, dont il déplace l'iode, et par son action sur le permanganate de potasse, qu'il décolore.

Préparation. — On prépare les nitrites alcalins, et notamment celui de potassium, par la calcination ménagée des nitrates correspondants, en continuant à chauffer tant que le nitrate fondu dégage de l'oxygène. La masse refroidie, qui contient toujours encore du nitrate non décomposé, est reprise par l'eau.

La solution concentrée à consistance convenable dépose d'abord du salpêtre. L'eau mère, qui est assez fortement alcaline, par suite d'une

décomposition partielle du nitrite d'abord formé, est neutralisée par l'acide acétique et additionnée du double de son volume d'alcool, qui précipite le reste du nitrate sous forme solide; le liquide se sépare en deux couches : la supérieure est une solution alcoolique d'acétate de potasse, l'inférieure est une solution aqueuse et sirupeuse de nitrite. On l'évapore dans le vide sec.

On peut aussi fondre le salpêtre dans une bassine en tôle et ajouter 2 parties de plomb métallique. A un moment donné, lorsque la température est assez élevée, la masse devient incandescente; le plomb s'oxyde et se change en litharge. On a



Il convient d'agiter avec une spatule en fer pendant la réaction. Après refroidissement, la masse est épuisée par l'eau; la solution est débarrassée du plomb entré en dissolution, au moyen d'un courant d'acide carbonique et par addition d'un peu de sulfate d'ammoniaque. Après filtration, on évapore à sec.

Le nitrite de sodium peut être préparé comme le sel de potassium; mais la décomposition d'une partie du nitrite en oxyde de sodium est plus marquée; la séparation et la cristallisation du nitrate non décomposé se font moins bien; enfin, après addition d'alcool, l'eau mère ne se scinde pas en deux couches. Le mieux est d'évaporer à sec et d'abandonner le résidu au contact de l'air. Le nitrite de soude tombe en déliquescence et se sépare ainsi du nitrate non modifié.

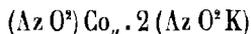
On peut préparer beaucoup de nitrites par voie de double décomposition, opérée entre le nitrite d'argent et un chlorure, ou entre le nitrite de baryum et un sulfate; ou bien encore par l'action d'un hydrate alcalin ou alcalino-terreux sur le nitrite d'argent. Ce dernier se forme en précipitant par le nitrate d'argent une solution d'un nitrite alcalin préalablement neutralisée par l'acide acétique. Le précipité filtré et lavé à l'eau froide est cristallisé dans l'eau bouillante.

Le nitrite de baryum se prépare en faisant absorber des vapeurs nitreuses (Az^2O^4) par une solution d'hydrate de baryte. Le liquide saturé et concentré dépose d'abord des cristaux d'azotate. L'eau mère additionnée d'alcool donne un dépôt de nitrite mélangé de nitrate. Au moyen de l'alcool bouillant on dissout le nitrite, qui cristallise par refroidissement.

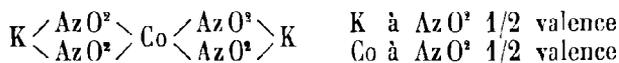
La calcination ménagée du nitrate de baryte fournit également du nitrite; on reprend par l'eau: la baryte est précipitée par l'acide carbonique et la solution de nitrite est évaporée.

Parmi les nitrites métalliques, nous devons citer un composé intéres-

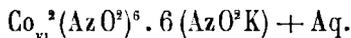
sant qui se précipite sous la forme d'une poudre jaune insoluble lorsqu'on met en présence, en solution, un sel de cobalt, un nitrite soluble et un sel de potasse. Ce précipité paraît avoir une composition un peu différente, suivant qu'il se forme dans une liqueur neutre ou dans une solution acidulée par l'acide acétique. Dans le premier cas, il peut être envisagé comme un nitrite double cobaltopotassique,



ou

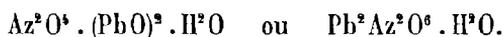


Dans le second cas, sa composition se rapprocherait plutôt de celle d'un nitrite double cobalticopotassique :

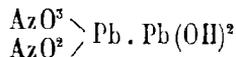


On prépare facilement ce corps en ajoutant de l'acide acétique à une solution d'un sel cobalteux mélangé à du nitrite de soude. La liqueur brun clair ainsi formée constitue un excellent réactif pour les sels de potassium, d'ammonium, de rubidium et de césium, qui y déterminent aussitôt le précipité jaune caractéristique.

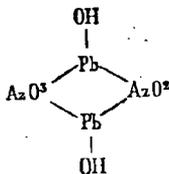
Le nitrate de plomb, chauffé en solution aqueuse avec du plomb métallique divisé, dissout ce dernier et se convertit en un sel très peu soluble, cristallisable en lamelles jaunes et que M. Peligot envisage comme un hyponitrite de plomb,



On peut aussi le considérer comme un azotate et azotite de plomb basique,



ou



Traité par un alcali, il se scinde, en effet, en nitrite et nitrate alcalin et en hydrate de plomb.

HYPOAZOTITES, $AzO.M$ ou $Az^2O^2.M^2$.

D'après la première ou la seconde formule on pourrait envisager ces sels, dont le premier représentant a été découvert par Divers, comme se rattachant au protoxyde d'azote Az^2O , qui représenterait l'anhydride d'un acide $Az^2O.H^2O$ ou $Az^2O^2H^2$ ou $AzOII$.

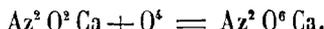
L'hypoazotite d'argent (sel de Divers) est amorphe, instable et ne peut être entièrement déshydraté à froid.

L'hypoazotite de baryum est cristallisé, mais contient de l'eau, qu'il perd incomplètement par efflorescence.

Les hypoazotites de strontium et de calcium sont au contraire assez stables à froid.

Pour obtenir le sel calcique $Az^2O^2Ca.4H^2O$, on décompose par le chlorure de calcium l'hypoazotite d'argent brut, en présence d'une petite quantité d'acide azotique. En ajoutant de l'ammoniaque au liquide filtré, le sel de chaux se précipite sous la forme d'une poudre cristalline brillante s'attachant aux points frottés du verre. Il est presque insoluble dans l'eau, aisément soluble dans les acides même dilués.

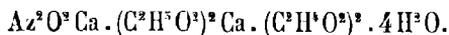
Le brome et le chlore fixent 3,88 atomes d'oxygène sur le sel au lieu de 4 atomes :



La faible différence est due à une réaction secondaire, c'est-à-dire à une décomposition partielle du sel sous l'influence de l'acide bromhydrique ou chlorhydrique.

L'hypoazotite de strontium, $Az^2O^2Sr + 5H^2O$, se prépare comme le précédent et offre l'apparence de petits cristaux efflorescents à l'étuve.

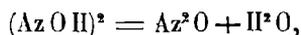
En projetant par petites portions de l'hypoazotite de calcium dans de l'acide acétique à 30 pour 100, tant qu'il se dissout on obtient de fines aiguilles blanches, solubles dans l'eau, dont la composition répond à la formule



L'hypoazotite de strontium et celui de baryum donnent des composés analogues, contenant 3 molécules d'eau.

On a aussi préparé l'hypoazotite d'éthyle, corps très explosif et dangereux à manier.

Traités par l'acide sulfurique concentré, les hypoazotites dégagent du protoxyde d'azote,

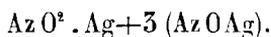


mais il reste une quantité sensible d'acide azotique.

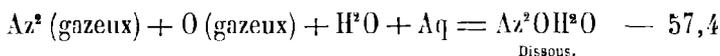
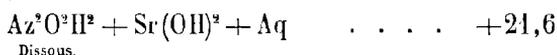
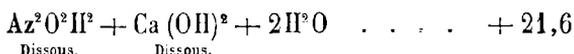
Les hyponitrites alcalins se forment par l'action de l'amalgame de sodium sur les solutions des nitrates ou des nitrites alcalins, ou encore par réduction du nitrite de soude au moyen de l'hydrate ferreux fraîchement précipité, enfin par l'électrolyse d'un nitrite (au pôle négatif).

La liqueur, après réduction, est neutralisée par l'acide acétique ou par l'acide azotique et additionnée de nitrate d'argent, qui précipite de l'hyponitrite d'argent sous la forme d'une poudre jaune amorphe. Ce sel d'argent se décompose lentement à 100° et fait explosion au-dessus de 110°.

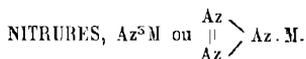
L'hyponitrite d'argent se dissout dans l'acide sulfurique étendu et se reprecipite par l'ammoniaque. Décomposé par l'acide chlorhydrique, il donne du chlorure d'argent et une solution d'acide hyponitreux incolore, fortement acide, qui, comme l'acide azoteux, déplace l'iode d'une solution d'iodure alcalin et réduit le permanganate de potasse. L'acide hyponitreux précipite en jaune le nitrate d'argent (hyponitrite d'argent). D'après les recherches les plus récentes, la composition du sel de Divers répondrait à la formule $Az^2 O^2 \cdot Ag^2$ ou à $Az^4 O^6 \cdot Ag^4$. Cette dernière pourrait être celle d'un sel double,



Données thermiques. — D'après les expériences de M. Berthelot, on a



L'écart est tel, qu'il ne saurait être compensé par la combinaison du gaz avec un alcali et on s'explique pourquoi le protoxyde d'azote n'est pas absorbé par les alcalis, tandis que les hypoazotites dégagent facilement, en se décomposant, du protoxyde d'azote.



On doit à M. Curtius l'importante découverte d'un nouvel acide énergétique auquel il a donné le nom d'acide *azoxydrique* et dont la composition est représentée par la formule $Az^5 \cdot H$ ou $\begin{array}{l} Az \setminus \\ || \\ Az / \end{array} Az \cdot H$. Cet

hydracide donne par substitution de M à H des sels bien définis qui, d'après la nomenclature ordinaire, devraient porter le nom d'*azotures* : acide chlorhydrique, chlorures ; acide azothydrique, azotures.

Mais l'expression azotures est depuis longtemps et couramment appliquée aux combinaisons de l'azote avec d'autres éléments, tels que le silicium, le carbone, le bore, le titane, etc., combinaisons qui n'ont aucun rapport avec les sels de l'acide azothydrique. Pour éviter la confusion qui se produirait fatalement, on peut appeler *nitrures* les sels de l'acide azothydrique ou nitrohydrique.

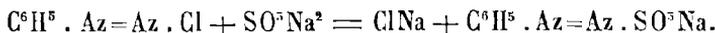
La formation des nitrures est intimement liée à celle d'une combinaison basique d'azote et d'hydrogène également découverte récem-

ment par M. Curtius, l'*amidogène* ou l'hydrazine Az^2H^2 ou AzH^2 . Nous

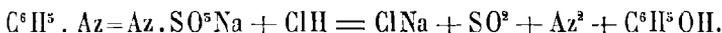
commencerons par parler de l'hydrazine.

On connaît depuis longtemps des dérivés substitués de l'hydrazine, à radicaux alcooliques ou aromatiques.

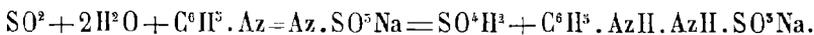
La phénylhydrazine $C^6H^5 \cdot AzH \cdot AzH^2$ peut être envisagée comme de l'hydrazine $AzH^2 \cdot AzH^2$ dans laquelle 1 atome d'hydrogène de l'un des groupes AzH^2 est remplacé par du phényl C^6H^5 . On l'obtient aisément en traitant le chlorure de diazobenzol par une solution de sulfite de soude :



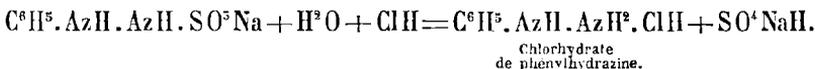
Ce sel, traité en solution aqueuse par l'acide chlorhydrique, se décompose en partie, en donnant



L'acide sulfureux ainsi mis en liberté réduit, en présence de l'eau, une autre portion de sel :



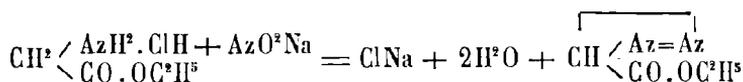
Ce dernier sel, enfin, se scinde sous l'influence de l'acide chlorhydrique et de l'eau, d'après l'équation



Voici au moyen de quelles réactions M. Curtius a pu isoler le générateur de toutes les hydrazines substituées, l'hydrazine simple.

Si à une solution aqueuse et concentrée de chlorhydrate d'éther

éthylglycollique $\text{CH}^2 \left\langle \begin{array}{l} \text{AzH}^2 \cdot \text{HCl} \\ \text{CO} \cdot \text{OC}^2\text{H}^5 \end{array} \right.$ on ajoute de l'azotite de soude, il se sépare une huile jaune, neutre, insoluble dans l'eau, dont la composition est représentée par la formule $\text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{Az}=\text{Az} \\ \text{CO} \cdot \text{OC}^2\text{H}^5 \end{array} \right.$ et qui prend naissance suivant l'équation

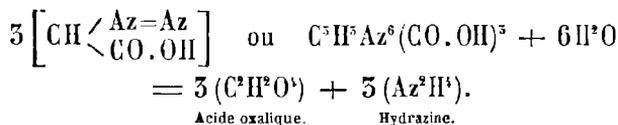


Ce corps appartient à la famille des composés diazoïques, étudiés en chimie aromatique; en effet, chauffé avec de l'eau, il perd tout son azote sous forme de gaz et se change en éther éthylglycolique.

L'éther diazoacétique se saponifie à froid avec les alcalis caustiques et donne un sel de la forme $\text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{Az}=\text{Az} \\ \text{CO} \cdot \text{OM} \end{array} \right.$. Ces sels sont très peu stables et on ne peut en isoler l'acide.

Si, au contraire, on fait réagir sur l'éther diazoacétique une solution chaude et concentrée de potasse, on obtient un sel polymère beaucoup plus stable, $\left(\text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{Az}=\text{Az} \\ \text{CO} \cdot \text{OM} \end{array} \right. \right)^5$, dont on peut séparer l'acide sans décomposition. Cet acide $\left[\text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{Az}=\text{Az} \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array} \right. \right]^5$ cristallise en lamelles jaunes brillantes.

La solution aqueuse de ce nouvel acide, étant digérée pendant quelque temps avec de l'acide sulfurique étendu, se décolore sans dégagement d'azote; après refroidissement, il se sépare un beau corps cristallisé, qui n'est autre chose que le sulfate d'hydrazine $\text{SO}^2\text{H}^2 \cdot \text{Az}^2\text{H}^2$. On a en effet

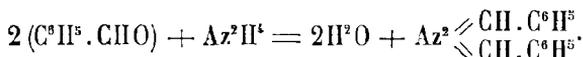


On chauffe 245 grammes d'acide condensé diazoacétique avec 2 litres d'eau et 300 grammes d'acide sulfurique, au bain-marie, jusqu'à décoloration. Le sulfate d'hydrazine se sépare par refroidissement. On peut le convertir en chlorhydrate par double décomposition avec le chlorure de baryum.

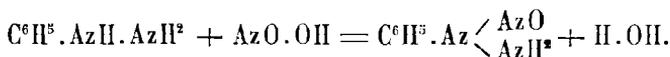
L'hydrazine est isolée en chauffant le sulfate ou le chlorhydrate avec

une solution de potasse. On ne l'a obtenue jusqu'ici qu'à l'état d'hydrate $Az^3H^3 \cdot H^2O$, sous la forme d'un liquide réfringent, fumant à l'air, presque inodore, bouillant à 190° . Elle bleuit fortement la teinture de tournesol et développe des nuages blancs avec l'acide chlorhydrique. Ses solutions réduisent la liqueur de Fehling à froid et le nitrate d'argent ammoniacal, ainsi que le sulfate de cuivre.

L'hydrazine s'unit aux aldéhydes avec élimination d'eau :



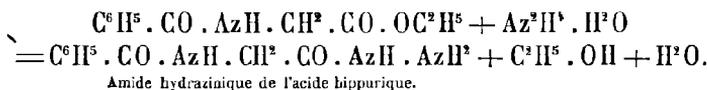
La phénylhydrazine $C^6H^5 \cdot AzH \cdot AzH^2$, en tant qu'amine secondaire par son groupe AzH , réagit sur l'acide azoteux et donne une nitrosamine :



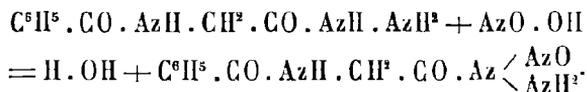
Cette nitrosamine est très instable et perd 1 molécule d'eau en donnant $C^6H^5 \cdot Az \begin{matrix} \sphericalangle Az \\ \parallel \\ \sphericalangle Az \end{matrix}$. Dans les mêmes conditions l'hydrazine simple

devrait donner un composé de la forme $H \cdot Az \begin{matrix} \sphericalangle Az \\ \parallel \\ \sphericalangle Az \end{matrix}$. L'expérience a été tentée, mais sans résultat. C'est par une voie un peu détournée que M. Curtius est arrivé à ce corps, qui n'est autre que l'acide azothydrique.

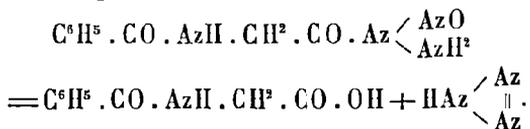
Si l'on traite l'éther hippurique, $C^6H^5 \cdot CO \cdot AzH \cdot CH^2 \cdot CO \cdot OC^2H^5$, par 1 molécule d'hydrate d'hydrazine, on a la réaction



Sous l'influence de l'acide azoteux, l'amide hydrazinique de l'acide hippurique se convertit en nitrosamine :



Ce dernier corps, bouilli avec un alcali, se scinde en hippurate et en sel d'acide azothydrique :



L'eau d'hydratation est fournie par les groupes AzO et AzH^2 .

On dissout l'éther hippurique dans un peu d'alcool bouillant et on ajoute 1 molécule d'hydrate d'hydrazine pour 1 molécule d'éther. Par refroidissement, il se dépose des cristaux du composé



sous la forme d'aiguilles fusibles à 161°,5, assez solubles dans l'eau froide, réduisant la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal; le rendement est de 90 pour 100. On dissout ces cristaux dans l'eau chaude et l'on ajoute à la liqueur, pour 1 molécule, un peu plus de 1 molécule d'azotite de soude; puis on refroidit à zéro et on acidule avec un excès d'acide acétique. Le dépôt qui se forme est essoré, lavé à l'eau et purifié par cristallisation dans l'éther ou dans l'alcool.

Le rendement en dérivé nitrosé $C^6H^5 \cdot CO \cdot AzH \cdot CH^2 \cdot CO \cdot Az \begin{matrix} \swarrow AzO \\ \searrow AzH^2 \end{matrix}$ est également avantageux (90 pour 100). Ce dérivé cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 98°; il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool; les alcalis le dissolvent avec une belle fluorescence bleue.

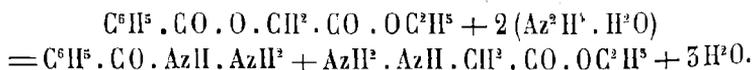
Pour préparer l'acide azothydrique, on dissout la nitrosamine hippurique dans une lessive alcaline étendue et on chauffe pendant quelque temps au bain-marie dans un ballon, puis on adapte à celui-ci un bouchon portant un entonnoir à robinet et un tube communiquant avec un réfrigérant. Le liquide est porté à l'ébullition; puis, tout en maintenant celle-ci, on ajoute goutte à goutte, au moyen de l'entonnoir à robinet, de l'acide sulfurique étendu. L'acide azothydrique mis en liberté passe, entraîné par les vapeurs d'eau; on le reçoit dans une solution de nitrate d'argent, qu'il précipite sous forme de nitruure d'argent

$Ag \cdot Az \begin{matrix} \swarrow Az \\ \parallel \\ \searrow Az \end{matrix}$. Ce précipité est lavé et décomposé par de l'acide sulfu-

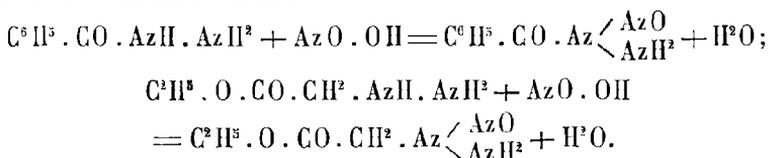
rique au huitième. Par distillation on arrive, en répétant ces opérations, à condenser un liquide contenant près de 27 pour 100 d'acide azothydrique. Il serait imprudent de chercher à concentrer davantage, à cause des dangers d'explosion. L'éther hippurique peut être remplacé, sans avantage du reste, par l'éther benzoylglycolique :



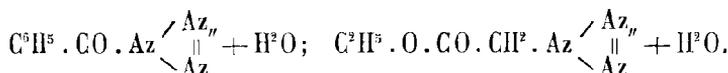
Ce dernier corps, traité par 2 molécules d'hydrate d'hydrazine, se scinde en deux dérivés hydraziniques :



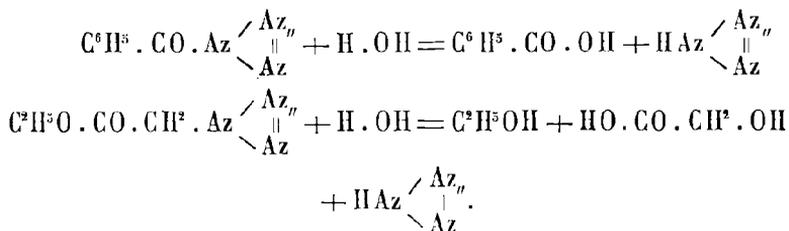
Chacun de ces deux dérivés hydraziniques traité par l'acide azoteux se convertit en dérivé nitrosé :



Les dérivés nitrosés se déshydratent dès qu'ils sont formés et donnent



Enfin les alcalis scindent ces derniers par fixation d'eau en acide azohydrique et acide benzoïque ou acide glycolique, acides qui restent sous forme de sels :



L'acide azohydrique paraît être gazeux ; son odeur est spéciale et irritante. Il est énergiquement absorbé par l'eau ; même à l'état dilué, il irrite les muqueuses, rougit fortement le tournesol rouge et fume au contact de l'ammoniaque. Une solution aqueuse à 7 pour 100 attaque le fer, le zinc, l'aluminium, en dégageant de l'hydrogène.

Il précipite les sels d'argent et les sels mercuraux. A une concentration de 27 pour 100 il devient fortement explosif et dangereux à manier. M. Curtius a failli être victime d'une violente explosion produite au moment où il scellait à la lampe le col d'un ballon contenant une semblable solution.

Les nitrures de sodium et d'ammonium, Az^3Na , $(\text{Az}^5\text{AzH}^4)$, sont très solubles dans l'eau et cristallisables.

Le nitrure de baryum, $(\text{Az}^3)^2\text{Ba}_n$, se présente sous la forme de cristaux durs et brillants, solubles dans l'eau.

Le nitrure mercuraux, $(\text{Az}^3)^2\text{Hg}_n$, est blanc, cristallin, insoluble et très explosif.

Le nitrure d'argent, Az^3 , Ag, forme des prismes insolubles qui se décomposent par la chaleur avec explosion.

Les nitrures de cuivre $(Az^{\bar{5}})^2 Cu_n$ et de fer $(Az^{\bar{5}})^2 Fe$ sont des précipités rouges, cristallins, insolubles.

CHLORATES, $(ClO^{\bar{5}})_2 M_x$.

Les chlorates sont incolores, à moins que la coloration ne dépende du métal. A l'exception du chlorate de potassium qui est peu soluble à froid, ils sont très solubles dans l'eau et cristallisables, neutres aux réactifs. La chaleur les décompose avec dégagement d'oxygène et formation d'un chlorure métallique s'il s'agit d'un chlorate alcalin ou alcalino-terreux. Les autres chlorates métalliques donnent de l'oxygène, du chlore et laissent un résidu d'oxydes :

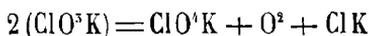


La décomposition des chlorates par la chaleur, et notamment des chlorates alcalins, se fait graduellement lorsqu'on chauffe avec précaution; elle a lieu très rapidement, et même avec des allures explosives, avec incandescence, si on mélange le chlorate avec du bioxyde de manganèse, qui n'est pas modifié pendant la réaction.

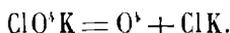
Si l'on projette du chlorate de potasse sur le fond d'une capsule en platine fortement chauffée, la décomposition est également brusque et accompagnée d'un phénomène d'incandescence. Ces résultats s'expliquent naturellement si l'on tient compte des données thermiques de formation des chlorates. La synthèse d'un chlorate par addition d'oxygène à un chlorure, c'est-à-dire $ClM \cdot O^{\bar{5}}$, constitue un phénomène endothermique. Ainsi $ClK \cdot O^{\bar{5}}$ absorbe 9,750 calories.

Il en résulte que non seulement la réaction inverse $ClO^{\bar{5}}M = O^{\bar{5}} + ClM$ dégage de la chaleur et peut s'effectuer avec des manifestations explosives, mais encore que la réaction de synthèse $ClM + O^{\bar{5}} = ClMO^{\bar{5}}$ est irréalisable directement et ne peut venir limiter l'action décomposante de la chaleur, même lorsqu'on opère en vase clos et sous de très fortes pressions d'oxygène libre.

La décomposition pyrogénée des chlorates alcalins se fait en deux temps; au début il se forme du perchlorate



et ce n'est que secondairement que le perchlorate se détruit à son tour en donnant de l'oxygène et un chlorure



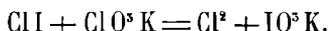
En raison de la facilité avec laquelle les chlorates cèdent leur oxy-

gène, ils constituent des oxydants énergiques, que l'on utilise dans diverses applications.

Les chlorates alcalins, chauffés en solution aqueuse avec de l'iode, sont transformés en iodates, avec dégagement de chlore. La présence d'une petite quantité d'acide azotique qui met de l'acide chlorique en liberté favorise le phénomène :



La réaction n'est pourtant pas aussi simple que l'indique l'équation précédente. Les premières portions de chlore mises en liberté rencontrant un excès d'iode forment du chlorure d'iode, qui agit à son tour sur le chlorate :



Aussi le chlore ne commence-t-il à se dégager en abondance que lorsque tout l'iode a été transformé en chlorure d'iode.

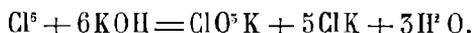
Le mélange d'un chlorate et d'acide chlorhydrique constitue une espèce d'eau régale très active. On a en effet



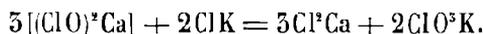
Le chlorate de potasse ou un chlorate traités par l'acide azotique donnent de l'acide chlorique qui tend à se décomposer, en présence de corps réducteurs, en oxygène et acide chloreux, ou, sous l'influence de la chaleur, en acides perchlorique et hypochlorique. Un semblable mélange est souvent employé comme oxydant énergique (transformation du graphite en acide graphitique).

Les chlorates alcalins, traités à froid par l'acide sulfurique concentré, dégagent de l'acide hypochlorique Cl^2O^2 .

Préparation. — On commence par préparer le chlorate de potassium par l'action du chlore sur une solution concentrée de potasse. Lorsque la solution est saturée de chlore, le chlorate se dépose en cristaux en raison de sa faible solubilité :



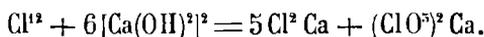
On peut aussi oxyder à chaud par l'hypochlorite de chaux le chlorure de potassium dissous :



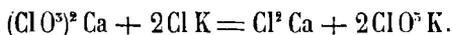
Dans ces diverses réactions, le chlorate de potassium se laisse facilement isoler et purifier en raison de sa faible solubilité à froid.

Industriellement on peut former le chlorate de potasse en saturant de

chlore un lait de chaux maintenu à 60°. Dans ces conditions, on obtient un mélange de chlorure de calcium et de chlorate de chaux :



La solution est ensuite concentrée en présence du chlorure de potassium en proportion convenable. Par refroidissement il se sépare du chlorate de potasse formé par double échange :



Le chlorate de potasse peut être facilement converti en chlorate de baryum. A cet effet, il est traité par un excès d'acide hydrofluosilicique. Le liquide, séparé par filtration de l'hydrofluosilicate de potasse insoluble, est neutralisé par l'eau de baryte et filtré à nouveau pour éliminer l'hydrofluosilicate de baryte. Par concentration on obtient le chlorate de baryum.

Ce dernier sel permet de préparer aisément l'acide ehlorique ClO^3H et les autres chlorates par double décomposition avec l'acide sulfurique ou un sulfate.

Données thermiques relatives aux chlorates.

Chaleur de neutralisation. Elle est très voisine de celles de l'acide azotique et des hydracides

$\text{ClO}^3\text{H.Aq.} . \text{NaOH.Aq.}$	+ 13,750
$2(\text{ClO}^3\text{H.Aq.}) . \text{Ba(OH)}_2\text{.Aq.}$	+ 28,056
$\text{ClO}^3\text{H.Aq.} . \text{KOH.Aq.}$	+ 13,760
$\text{Cl}^2 . \text{O}^3 . \text{Aq.}$	— 20,480
$\text{Cl} . \text{O}^3 . \text{H} . \text{Aq.}$	+ 23,940
$\text{KCl} . \text{O}^3$	— 9,750
$\text{K} . \text{Cl} . \text{O}^3$	+ 95,960
$\text{KClO}^3 . \text{Aq.}$	— 10,040
$\text{KClAq} . \text{O}^3$	— 15,370

Caractères analytiques. — Les chlorates déflagrent lorsqu'on les projette à l'état sec sur un charbon incandescent. Chauffés dans un tube à essai, ils dégagent facilement de l'oxygène, qui dans certains cas est mélangé à du chlore, facile à reconnaître à son odeur et à son action décolorante.

Les solutions des chlorates ne précipitent pas par le nitrate d'argent ; mais, après calcination avec du carbonate de soude sec, ils laissent un résidu qui, dissous dans l'eau, filtré au besoin et neutralisé par l'acide azotique, donnent un abondant précipité de chlorure d'argent. La calcination en présence du carbonate de soude sec a pour but d'éviter le dégagement de chlore avec les chlorates autres que les chlorates alcalins ou alcalino-terreux.

Traité à froid par l'acide sulfurique concentré, un chlorate dégage lentement une vapeur rouge explosive (Cl^2O^4), en même temps que la masse prend une teinte rouge. Cette expérience ne doit être faite que sur de petites quantités de matière, à cause des explosions violentes qui peuvent se produire pour peu que la température s'élève au-dessus de 45 à 50 degrés.

HYPERCHLORATES, $(\text{ClO}^3)^x\text{M}_x$.

Les perchlorates sont incolores lorsque le métal n'est pas de nature à leur communiquer une coloration propre. Ils sont généralement très solubles et même déliquescents, à l'exception toutefois des sels de potassium, de rubidium et de césium, qui sont très peu solubles à froid, moins que les chlorates correspondants. L'alcool dissout un grand nombre de perchlorates. Ils sont neutres aux réactifs colorés.

La chaleur les décompose en chlorure et en oxygène lorsqu'on a soin d'effectuer la calcination en présence d'un carbonate alcalin (dans le cas d'un perchlorate à métal non alcalin). Il convient d'ajouter que les perchlorates résistent mieux que les chlorates à l'influence d'une température élevée, et que, pour arriver à les détruire, il faut chauffer davantage.

Préparation. — On commence toujours par préparer le perchlorate de potassium par calcination ménagée du chlorate. En raison de sa faible solubilité à froid, il est aisé de séparer le perchlorate pur du chlorure qui l'accompagne. On reconnaît qu'il est exempt de chlorate par l'absence de coloration rouge lorsqu'on le traite par l'acide sulfurique concentré.

Avec le perchlorate de potasse on isole facilement l'acide perchlorique, soit par distillation avec de l'acide sulfurique, soit en décomposant le perchlorate par l'acide hydrofluosilicique; dans ce dernier cas, on transforme en perchlorate de baryte par l'hydrate de baryte, afin de séparer l'excès d'acide hydrofluosilicique sous forme d'hydrofluosilicate; l'excès de baryte est éliminé par l'acide carbonique. Le perchlorate de baryte se prête à la formation d'autres perchlorates par voie de double décomposition avec un sulfate soluble.

Données thermiques.

	Chaleur de neutralisation.
$\text{ClO}^3\text{HAq} \cdot \text{NaOH Aq}$	14,080 calories.

Caractères analytiques. — On reconnaît les perchlorates par le dégagement d'oxygène qui a lieu avec formation d'un chlorure lorsqu'on les chauffe avec du carbonate de soude. Le résidu dissous est

neutralisé par l'acide azotique et précipité par le nitrate d'argent, tandis que le perchlorate initial ne précipite pas. Ce caractère leur est commun avec les chlorates.

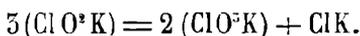
L'action de l'acide sulfurique concentré et froid ne laisse subsister aucun doute. Les chlorates dégagent une vapeur rouge-orangé de peroxyde de chlore (Cl^2O^4), qui détone facilement sous l'influence d'une élévation de température. Avec les perchlorates il ne se produit pas de gaz hypochlorique.

CHLORITES, $(\text{Cl O}^2)^x \text{M}_x$.

Les chlorites sont incolores, solubles pour la plupart, cristallisables. Les chlorites de plomb et d'argent sont insolubles.

L'acide chloreux est un acide faible, qui se laisse déplacer même par l'acide carbonique.

Sous l'influence de la chaleur, ils se décomposent plus ou moins facilement : le chlorite de potassium se change par l'ébullition de sa solution aqueuse en un mélange de chlorure et de chlorate :



Le chlorite de soude ne se décompose que vers 250° .

Les chlorites sont doués de propriétés oxydantes énergiques.

Les sels alcalins précipitent les sels ferreux et manganoux, en donnant du peroxyde de fer ou du bioxyde de manganèse.

L'indigo sulfurique en solution acide est décoloré par les chlorites, même en présence de l'acide arsénieux.

Un mélange de chlorite de plomb $(\text{Cl O}^2)^2\text{Pb}$ et de soufre ou d'un sulfure métallique s'enflamme par le frottement et fait explosion.

L'inflammation peut même se produire spontanément si l'acide carbonique de l'air agit pour mettre de l'acide chloreux en liberté.

Préparation. — On prépare les chlorites directement par union de l'acide avec la base, ou par l'action de l'acide hypochlorique (Cl^2O^3) sur une base alcaline ou alcalino-terreuse ; dans ce cas il se produit en même temps un chlorate :



Les chlorites insolubles de plomb et d'argent se préparent par double décomposition.

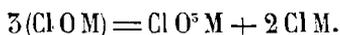
On peut aussi faire réagir un sulfate soluble sur du chlorite de baryum.

Caractères analytiques. — Par leur pouvoir oxydant et décolorant énergique, leur transformation aisée en chlorures sous l'influence des agents réducteurs, les chlorites peuvent être confondus avec les hypochlorites. Ils s'en distinguent parce qu'ils décolorent l'indigo sulfurique en solution acide, même en présence de l'acide arsénieux.

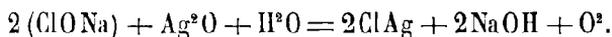
La mesure du pouvoir oxydant, comparée à la quantité totale de chlore, permet aussi de juger la question : les chlorites ont un pouvoir décolorant égal à 4 fois celui du chlore qu'ils renferment ; les hypochlorites ont un pouvoir décolorant égal à 2 fois celui du chlore qu'ils renferment.

HYPOCHLORITES, $(\text{ClO})^{\text{M}}\text{M}_x$.

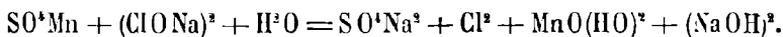
Ils sont généralement solubles dans l'eau. Les acides même faibles, tels que l'acide carbonique, dégagent de l'acide hypochloreux. Beaucoup de substances réductrices leur enlèvent de l'oxygène, en les ramenant à l'état de chlorures. Les hypochlorites bouillis en solution aqueuse se convertissent (hypochlorite alcalin et alcalino-terreux) en un mélange de chlorate et de chlorure :



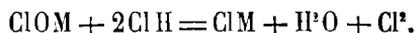
Avec l'oxyde d'argent en présence de l'eau, ils dégagent de l'oxygène et donnent du chlorure d'argent :



Avec le sulfate de manganèse, il se dégage du chlore, en même temps qu'il se précipite du bioxyde hydraté de manganèse :



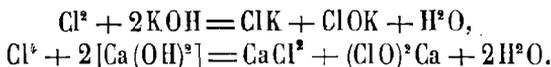
L'indigo sulfurique et la plupart des matières colorantes végétales sont décolorés par les hypochlorites, surtout si l'on fait intervenir un acide pour mettre ClOH en liberté. Avec l'acide chlorhydrique, les hypochlorites dégagent du chlore :



Préparation. — Les hypochlorites purs se préparent en saturant par un hydrate d'oxyde, KOH , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})^{\text{M}}$, $\text{Ba}(\text{OH})^{\text{M}}$, $\text{Mg}(\text{OH})^{\text{M}}$, $\text{Zn}(\text{OH})^{\text{M}}$, $\text{Cu}(\text{OH})^{\text{M}}$, une solution aqueuse d'acide hypochloreux.

Pour les besoins de l'industrie (blanchiment), on prépare des mélanges de chlorures et d'hypochlorites formés par l'action du chlore

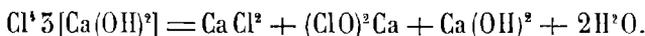
sur une solution étendue d'alcali ou sur un hydrate alcalino-terreux :



D'après les recherches de M. Kolb, le chlorure de chaux le plus riche obtenu en saturant l'hydrate de chaux par le chlore ne contient que 4 atomes de chlore pour $3[\text{Ca}(\text{OH})^2]$; il marque 123° au chloromètre et répond à la formule brute

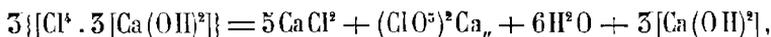


Ce chlorure de chaux solide se scinde en présence de l'eau en hydrate calcique, chlorure de calcium et hypochlorite :



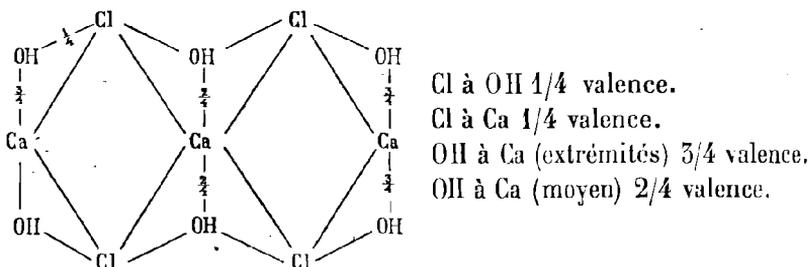
Les expériences de M. Kolb tendent à établir que le chlorure de chaux solide se comporte autrement que le mélange dissous d'hypochlorite et de chlorure de calcium.

Ainsi, déjà vers 40 à 45° il se convertit en un mélange de chlorate et de chlorure, en devenant pâteux. On a



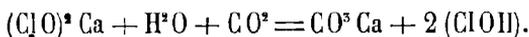
tandis que la dissolution de chlorure de chaux dans l'eau ne se modifie qu'à l'ébullition.

La combinaison $\text{Cl}^4\text{Ca}^3\text{O}^6\text{H}^6$ se représente très naturellement dans la théorie du partage des valences par le schéma



La solution du chlorure de chaux (mélange d'hypochlorite et de chlorure de calcium) traitée par l'acide carbonique donne un précipité de carbonate de chaux et de l'acide hypochloreux est mis en liberté; l'action de l'acide carbonique se porte sur l'hypochlorite, tandis que le

chlorure de calcium reste intact :



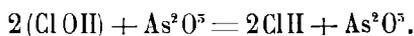
Avec le chlorure de chaux sec, l'acide carbonique dégage du chlore pur.

Données thermiques. — La chaleur de neutralisation de l'acide hypochloreux (1 molécule) par la soude croit proportionnellement avec la dose d'alcali jusqu'à ce que l'on ait employé 1 molécule d'hydrate ; à partir de ce point elle reste stationnaire. ClOH est donc monobasique et présente une chaleur de neutralisation fixe et bien définie.

On a :

ClOHAq. NaOH Aq.	+ 9,976	calories.
Cl ^a . O	— 17,929	—
Cl ^a . O. Aq.	— 8,489	—
Cl ^a O. Aq.	+ 9,440	—
Cl. O. H. Aq.	+ 29,934	—

Caractères analytiques. — On reconnaît les hypochlorites à l'action décolorante énergique qu'ils exercent à froid sur les solutions de sulfindigotates, surtout lorsqu'on fait intervenir un acide même faible (acide carbonique), et à la propriété qu'ils ont de dégager de l'acide hypochloreux sous l'influence de l'acide carbonique. Le gaz hypochloreux peut être entraîné par le courant d'acide carbonique et dirigé dans une solution d'indigo qu'il décolore. Si l'on ajoute de l'acide arsénieux à la solution d'indigo, celle-ci n'est décolorée que lorsque tout l'acide arsénieux a été converti en acide arsénique :



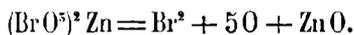
En ajoutant un sel de cobalt à une solution d'hypochlorite, il se précipite du peroxyde de cobalt qui dégage peu à peu de l'oxygène ; l'hypochlorite étant ainsi ramené à l'état de chlorure, le peroxyde de cobalt ne semble jouer qu'un rôle de présence.

BROMATES, (Br O^a)^x M_x.

Comme les chlorates, les bromates, qui appartiennent au même type, sont pour la plupart solubles dans l'eau et cristallisables ; les bromates de plomb, d'argent et le bromate mercurieux sont insolubles.

Sous l'influence de la chaleur, ils dégagent de l'oxygène en laissant un résidu de bromure (sels alcalins, alcalino-terreux, de mercurosum et d'argent) ; d'autres bromates laissent un résidu d'oxyde anhydre et

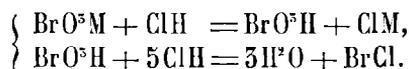
fournissent un mélange de brome et d'oxygène :



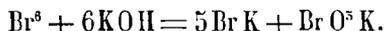
La solution aqueuse de quelques bromates se décompose pendant l'évaporation à chaud.

L'acide sulfurique concentré et chaud les décompose, avec mise en liberté de brome et d'oxygène et formation d'un sulfate.

Les agents réducteurs, tels que l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré, un mélange de zinc et d'acide chlorhydrique, réduisent les bromates comme les chlorates. Avec l'acide chlorhydrique concentré on forme du chlorure de brome :



Préparation. — Par l'action du brome sur une solution concentrée de potasse on a



Le bromate de potasse peut être facilement séparé du bromure par voie de cristallisation, en utilisant sa moindre solubilité. On transforme le bromate de potassium en bromate de baryte par la méthode qui permet de convertir le chlorate de potasse en chlorate de baryte (acide hydrofluosilicique et hydrate de baryte). Au moyen du bromate barytique et d'un sulfate soluble, on obtient un grand nombre de bromates solubles.

Les bromates insolubles d'argent, de plomb et le bromate mercurieux s'obtiennent en précipitant une solution de bromate alcalin par l'acétate de plomb, le nitrate d'argent ou le nitrate mercurieux.

On peut aussi saturer une solution d'acide bromique par un oxyde ou par un carbonate.

Données thermiques.

Chaleur de neutralisation ($\text{BrO}^{\text{v}}\text{HAq} \cdot \text{KOH Aq}$)	+ 15,784	calories.
$\text{Br} \cdot \text{O}^{\text{v}} \cdot \text{H} \cdot \text{Aq}$	+ 12,416	—
$\text{Br}^2 \cdot \text{O}^{\text{v}} \cdot \text{Aq}$	— 43,525	—
$\text{BrO}^{\text{v}}\text{K} \cdot \text{Aq}$	— 9,765	—
$\text{Br} \cdot \text{O}^{\text{v}} \cdot \text{K}$	+ 84,062	—
$\text{KBr} \cdot \text{O}^{\text{v}}$	— 11,246	—
$\text{H Br} \cdot \text{Aq} \cdot \text{O}^{\text{v}}$	— 15,956	—
$\text{BrOH Aq} \cdot \text{O}^{\text{v}}$	— 13,667	—

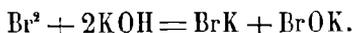
Nota. Le brome est pris à l'état liquide.

Caractères analytiques. — Les bromates fument sur un charbon incandescent; l'acide sulfurique concentré dégage à chaud de l'oxygène

et des vapeurs de brome; le nitrate d'argent donne avec les solutions des bromates solubles un précipité blanc, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'acide nitrique, soluble dans l'ammoniaque, qui, lavé et séché, se décompose par la chaleur en dégageant de l'oxygène et en laissant un résidu de bromure d'argent.

HYPOBROMITES, $(\text{Br O})^2 \text{M}_x$.

Les hypobromites sont peu connus en tant qu'espèces isolées et définies. En ajoutant du brome à une solution froide de potasse caustique ou de soude caustique et en évitant de neutraliser la totalité de l'alcali, le brome disparaît et se dissout en donnant une liqueur jaune, douée de propriétés décolorantes comme les hypochlorites et décomposant l'urée avec dégagement d'azote. On admet que cette solution renferme un mélange de bromure et d'hypobromite :



Suivant Balard, lorsqu'on ajoute un léger excès de brome, l'hypobromite se convertit en bromate et bromure :

*Données thermiques.*

Br^2 (gazeux) . 2 NaOH Aq.	+ 17,282
Br^2 Aq . 2 KOH Aq.	+ 8,937
Br^2 . 2NaOH Aq.	+ 9,828
Br . O . H . Aq.	+ 26,085
Br (gazeux) . O . H . Aq.	+ 29,904
Br^2 . O . Aq.	— 16,191
Br^2 (gazeux) . O . Aq.	— 8,549

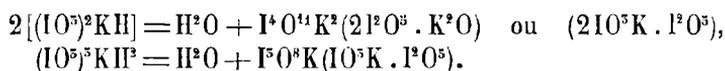
Caractères analytiques. — On reconnaît les hypobromites par leur pouvoir décolorant et leur action sur l'urée ou l'ammoniaque et par la facile mise en liberté de brome lorsqu'on les traite par un acide (acide sulfurique ou chlorhydrique).

IODATES, $(\text{IO}^3)^2 \text{M}_x$.

La formule précédente se rapporte à ce que l'on appelle les iodates *normaux*. Les iodates normaux alcalins sont susceptibles de se combiner à 1 ou à 2 molécules d'acide iodique (IO^3H), pour donner des biiodates et des triiodates :



Par déshydratation de ces derniers sous l'influence de la chaleur on obtient des anhydrides :



L'acide iodique est le seul acide monobasique donnant des combinaisons de ce genre.

Les iodates alcalins, surtout celui de sodium, les iodates de calcium et de magnésium sont solubles ; l'iodate barytique, l'iodate d'argent et la plupart des autres iodates métalliques sont insolubles.

Ils se décomposent par la chaleur, en laissant un résidu d'iodeure (iodates alcalins) ou d'oxyde (iodate de magnésium), en dégageant de l'oxygène ou un mélange d'oxygène et d'iode.

Les iodates sont facilement réduits et déflagrent sur le charbon.

Préparation. — On prépare les iodates par l'action de l'acide iodique sur un oxyde, un hydrate d'oxyde, un carbonate.

L'iodate de potasse s'obtient en remplaçant le chlore du chlorate de potasse par une quantité équivalente d'iode :



On peut aussi dissoudre l'iode dans une solution concentrée de potasse jusqu'à saturation. L'iodate se sépare de l'iodure par cristallisation en raison de sa solubilité moins grande.

L'iodate de baryte et les autres iodates insolubles se préparent par voie de double décomposition.

Les iodates acides se forment par addition d'acide iodique à un iodate normal ou par soustraction de base.

Données thermiques.

Chaleur de neutralisation (IO ⁵ HAq. KOHAq).	+	13,808	calories.
IO ⁵ KAq. IO ⁵ HAq	+	0,192	—
I. O ⁵ . H. Aq	+	55,797	—
IO ⁵ H. Aq	—	2,166	—
I ² O ⁵ . Aq	—	1,792	—
I ² O ⁵ . H ² O.	+	2,540	—
I. O ⁵ . H.	+	57,963	—
I ² . O ⁵	+	45,029	—
IO ⁵ K. Aq.	—	6,779	—
I. O ⁵ . K.	+	124,489	—
I ² . O ⁵ . Aq	+	43,257	—
I. O ⁵ . K. Aq	+	117,710	—
IK. O ⁵	+	44,359	—
IKAq. O ⁵	+	42,690	—
IH. O ⁵	+	63,999	—
IHAq. O ⁵	+	42,626	—

Caractères analytiques. — Les iodates déflagrent sur le charbon incandescent; chauffés dans un tube avec du carbonate de soude sec, ils dégagent de l'oxygène et laissent un résidu d'iodure alcalin soluble, offrant, après neutralisation de la solution du résidu au moyen de l'acide azotique, les caractères propres aux iodures.

PERIODATES.

Les periodates ne reproduisent qu'exceptionnellement le type des perchlorates IO^4M ; mais, comme ils se forment par voie humide, leur histoire jette un grand jour sur la constitution de cette catégorie de corps (perchlorates et periodates).

Lorsqu'on dirige un courant de chlore dans une solution alcaline d'iodate de soude, il se dépose au bout d'un certain temps un sel cristallisé en houppes soyeuses, dont la composition est représentée par la formule $\text{IO}^6\text{Na}^3\text{H}^5$, sel qui correspond à un acide pentabasique IO^6H^5 pouvant donner des sels de la forme $\text{IO}^6\text{M}_x(\text{IO}^6\text{Ag}^5)$.

A côté de ces sels que l'on peut envisager comme normaux et dont les types sont IO^6M_x^5 , $\text{IO}^6\text{M}^3\text{H}$, $\text{IO}^6\text{M}_x^5\text{H}^2$, $\text{IO}^6\text{M}^3\text{H}^3$, IO^6MH^4 , on en connaît d'autres qui dérivent des sels acides précédents par déshydratation partielle. Tels sont : les paraperiodates qui se rattachent à un acide $\text{IO}^5\text{H}^5 = \text{IO}^6\text{H}^5 - \text{H}^2\text{O}$, les paradiperiodates dérivés d'un acide $\text{I}^0\text{H}^4 = 2(\text{IO}^6\text{H}^5) - 3\text{H}^2\text{O}$, et enfin les métaperiodates correspondant à un acide $\text{IO}^4\text{H} = \text{IO}^6\text{H}^5 - 2\text{H}^2\text{O}$.

Les paraperiodates, les paradiperiodates et les métaperiodates sont donc des anhydrides des periodates acides normaux.

Il est permis de supposer que, si l'on pouvait former les perchlorates dans d'autres conditions, on arriverait à des composés analogues.

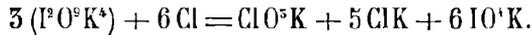
Les periodates sont insolubles ou peu solubles dans l'eau, facilement cristallisables et se décomposent par la chaleur avec dégagement d'oxygène; suivant les cas, il reste un iodure ou un oxyde, dont la production est accompagnée d'un dégagement d'iode.

Les métaperiodates IO^4M se forment par l'action de l'acide azotique sur les periodates basiques. Ainsi le sel de soude $\text{IO}^6\text{Na}^3\text{H}^5$, obtenu par l'action du chlore sur une solution alcaline d'iodate de soude, fournit, par double décomposition avec l'azotate d'argent, en présence de l'acide azotique, un précipité dont la décomposition répond à la formule $\text{IO}^6\text{Ag}^3\text{H}^5$ et que l'acide nitrique bouillant convertit en sel d'argent IO^4Ag .

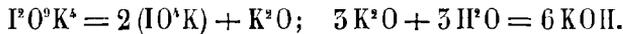
Par la calcination de l'iodate de baryum on obtient le periodate pentabasique $(\text{IO}^6)^3\text{Ba}_x^5$, qui, décomposé par l'acide sulfurique étendu, donne

l'acide periodique IO^6H^5 , pouvant servir à son tour à l'obtention de periodates.

Les paradiperiodates alcalins donnent avec le chlore des métaperiodates, du chlorate et du chlorure :



Ils se comportent donc vis-à-vis du chlore comme l'hydrate de potasse. En effet,



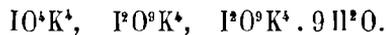
Les iodures alcalins convertissent par simple addition les métaperiodates en iodates :



Il en résulte que l'action de l'iode sur un paradiperiodate ne donne que de l'iodure et de l'iodate.

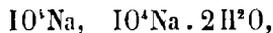
Le tableau suivant donne la composition des periodates connus :

Periodates de potasse :

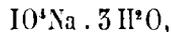


Le dernier perd entièrement son eau à 100° ou dans l'air sec.

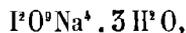
Periodates de soude :



perdant son eau à 140° ;

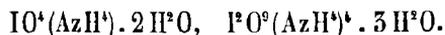


qui perd son eau à 100° ou dans l'air sec;

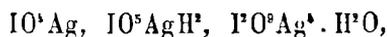


perdant son eau au-dessous de 200° .

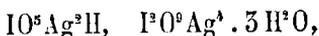
Periodates d'ammoniaque :



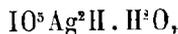
Periodates d'argent :



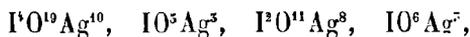
qui perd son eau à $125-140^\circ$;



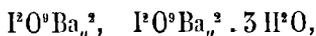
perdant $\frac{1}{3}$ de son eau à 100° ;



qui perd la moitié de son eau à 125° ;



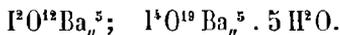
Periodates de baryte :



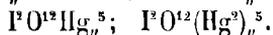
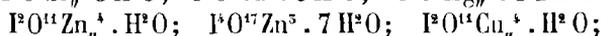
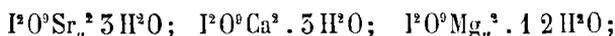
perdant son eau au-dessus de 100° ;



Ces derniers ne perdent entièrement leur eau que vers 500° .



Periodates divers :



Ces formules sont, comme on le voit, très variées et ce n'est qu'en isolant une ou plusieurs molécules d'eau sous forme d'eau de cristallisation que l'on arrive à les rattacher toutes aux types periodate (IO^5H^3), paraperiodate (IO^5H^3), paradiperiodate ($\text{I}^3\text{O}^9\text{H}^4$), métaperiodate (IO^5H). La mise à part de l'eau de cristallisation est quelquefois justifiée par la facilité avec laquelle s'effectue le départ de cette eau, mais dans d'autres cas elle semble arbitraire.

L'acide periodique anhydre n'est pas connu; le seul hydrate défini obtenu est IO^6H^5 ou $\text{I}^3\text{O}^{12}\text{H}^{10}$. Cet hydrate ne commence à perdre de l'eau qu'à une température où il se dégage en même temps de l'oxygène, avec production d'anhydride iodique. On ne peut donc décider si réellement tout l'hydrogène est de constitution, ou s'il faut en mettre une portion de côté sous forme d'eau de cristallisation, ne s'éliminant qu'au moment où l'acide periodique perd de l'oxygène. L'existence de periodates de la forme IO^6M^5 peut s'expliquer à la rigueur par la production de sels basiques.

Les recherches importantes effectuées par M. Thomsen sur la chaleur de neutralisation de l'acide periodique sont de nature à éclaircir ces doutes. Ce savant a trouvé qu'en ajoutant successivement à une molécule d'acide periodique IO^6H^5 dissous 1, 1 1/2 et 2 molécules d'hydrate de soude dissous, la chaleur dégagée augmente rapidement, tandis qu'au delà le phénomène thermique devient relativement très faible et comparable à celui que l'on observe avec beaucoup d'autres acides lorsqu'on dépasse les limites de neutralisation normale. Ainsi on a trouvé pour $\text{IO}^6\text{H}^5\text{Aq} \cdot n \times \text{KOH Aq}$:

Tableau A.

avec $n = 1$	5,450 calories.
$n = 1,5$	16,520 —
$n = 2$	26,590 —
$n = 2,5$	28,230 —
$n = 3$	29,740 —
$n = 5$	52,040 —

Par conséquent,

La 1 ^{re} molécule de potasse dégage	+	5,450 calories.
2 ^e — — — — —	+	21,440 —
3 ^e — — — — —	+	3,450 —
4 ^e — — — — —	+	2,300 —
5 ^e — — — — —	+	2,500 —

L'expérience inverse, consistant à ajouter à 1 molécule d'hydrate de potasse dissous des quantités croissantes d'acide periodique dissous, conduit à des conclusions analogues. Pour $m \times \text{IO}^6\text{H}^5\text{Aq} \cdot \text{KOH Aq}$ on a trouvé :

Tableau B.

pour $m = 1/5$	6,410 calories.
$m = 1/3$	9,910 —
$m = 2/5$	11,290 —
$m = 1/2$	13,300 —
$m = 2/3$	14,010 —
$m = 1$	5,450 —

Le second tableau montre très nettement que le phénomène de neutralisation doit être considéré comme terminé lorsque le rapport de l'acide à l'alcali est 1/2 : 1 ; la chaleur dégagée est alors égale à 13,300 calories, nombre qui se place entre ceux que donne la neutralisation de la plupart des acides (13,450 à 13,750 calories). En augmentant la dose d'acide au delà de 1/2, on voit le phénomène thermique changer de sens, par suite de la formation de sels acides, comme on le constate également lors de la production des sulfates, séléniates, oxalates, fluorhydrates acides.

La figure 3 traduit graphiquement le tableau B.

Les ordonnées représentent des millièmes de calorie (grande).

Les abscisses donnent les fractions de molécule d'acide periodique employé pour 1 molécule de potasse.

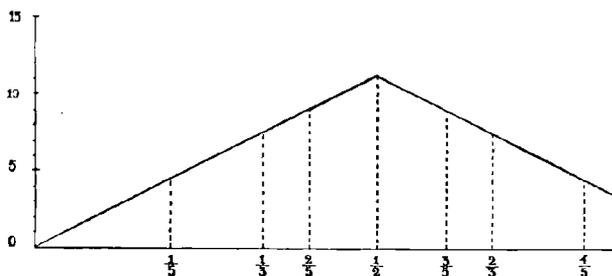


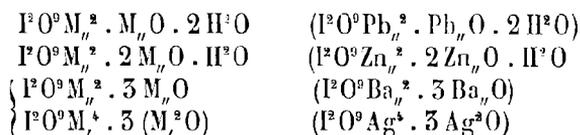
Fig. 5.

M. Thomsen interprète ces résultats en donnant à l'acide periodique la formule $\text{IO}^5\text{H}^5 \cdot (\text{OH})^2$, qui correspond à celle de beaucoup de periodates $\text{IO}^5\text{H}^5(\text{OM})^2$. Ces derniers perdant facilement l'hydrogène accompagné d'une dose correspondante d'oxygène, sous forme d'eau, Thomsen propose de doubler la formule $\text{IO}^5\text{H}^5(\text{OH})^2$ et de l'écrire $\text{I}^2\text{O}^5(\text{HO})^4 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. Les periodates normaux seraient alors $\text{I}^2\text{O}^5(\text{MO})^4 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. Ils cristallisent avec 3, 6, 9 molécules d'eau. Les periodates normaux de potassium, de sodium, de lithium, d'argent se déshydratent entièrement sous l'influence de la chaleur et se changent en $\text{I}^2\text{O}^5\text{M}^4 = \text{I}^2\text{O}^5(\text{OM})^4$.

Le sel de baryum normal $\text{I}^2\text{O}^5\text{Ba}_2$ a été obtenu directement anhydre.

Les études thermiques conduisent donc à envisager comme normaux ce que nous avons appelé plus haut paradiperiodates; les periodates dits normaux du type IO^6H^5 ou $\text{I}^2\text{O}^{12}\text{H}^{10}$ ne seraient que des hydrates et doivent s'écrire $\text{I}^2\text{O}^6\text{H}^4 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$.

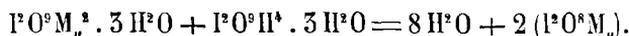
Les periodates contenant plus de 4 équivalents de métal pour 2 équivalents d'iode se formeraient par substitution partielle ou totale d'hydrates ou d'oxydes métalliques à l'eau de cristallisation. Ce seraient des periodates basiques. Il existe trois séries de sels basiques :



On ne connaît pas de sels basiques des métaux alcalins.

Par l'action de l'acide periodique sur un periodate normal ou par suite de neutralisation incomplète de l'acide periodique il se sépare de

l'eau et l'on obtient un sel acide (métaperiodate) :



Cette réaction est accompagnée d'une absorption de chaleur égale environ à 52,000 calories.

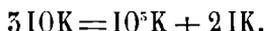
IODITES, $(IO^2)^x M_x$.

Les iodites sont peu connus et peu étudiés. Dans tous les cas leur stabilité est faible et ils ont une grande tendance à se transformer en iodates, avec mise en liberté d'iode, comme l'anhydride iodeux lui-même.

HYPOIODITES, $(IO)^x M_x$.

Il en est de même des hypoiodites.

Tout ce que l'on sait à leur sujet, c'est qu'ils existent et sont très instables. Lorsqu'on dissout de l'iode dans une solution de potasse caustique étendue et froide, on obtient une liqueur jaune, même avec un excès d'alcali, douée de propriétés décolorantes, d'une odeur de safran, bleuisant l'amidon et décomposant l'eau oxygénée, avec dégagement d'oxygène. L'hypoiodite alcalin formé dans ces conditions se change rapidement en un mélange d'iodure et d'iodate :



Sels oxygénés du soufre.

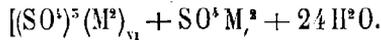
SULFATES, $(SO^4)M_x^2$; $(SO^4)M_x$; $(SO^4)MH$.

L'acide sulfurique SO^4H^2 est bibasique et peut à ce titre donner des sels neutres et des sels acides SO^4MH . Les métaux alcalins monovalents fournissent seuls des sels acides du type SO^4MH ou $SO^4M_{,,}^2 \cdot SO^4H^2$. Ils sont susceptibles de perdre une molécule d'eau, en donnant des anhydrosulfates de la forme $SO^4M_{,,}^2 \cdot SO^5$ ou $S^2O^7M_{,,}^2$ correspondant à l'acide pyrosulfurique ou de Nordhausen $S^2O^7H^2 = SO^4H^2 \cdot SO^5$.

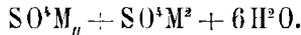
Les sulfates à métaux bivalents ou polyvalents sont ou neutres ou basiques.

Les sulfates neutres ou acides sont généralement solubles dans l'eau, à l'exception des sulfates de baryum, de strontium, de plomb, de calcium. Ce dernier n'est que peu soluble; il en est de même des sulfates d'argent, de mercure (mercureux et mercurique), qui sont peu solubles à froid.

Les sulfates alcalins, notamment ceux de potassium, d'ammonium, de rubidium et de césium, s'unissent aisément aux sulfates de sesquioxydes (alumine, oxyde ferrique, oxyde de chrome, sesquioxyde de manganèse, de gallium, etc.), pour donner des aluns cristallisant dans le système régulier avec 24 molécules d'eau de cristallisation :



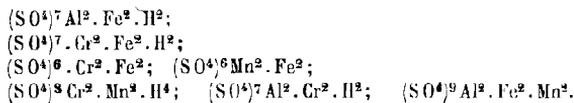
Les sulfates alcalins s'unissent également aux sulfates des métaux bivalents magnésiens et cristallisent avec eux en combinaison avec 6 molécules d'eau :



Outre les aluns et les sulfates doubles de la série magnésienne, on a encore décrit les sels doubles suivants :

$\text{SO}^4 \text{Ca} . \text{SO}^4 \text{K}^2 . \text{H}^2\text{O}$, aiguilles soyeuses, $\text{SO}^4 \text{Ca} . \text{SO}^4 (\text{AzH}^4)^2 . \text{H}^2\text{O}$, prismes orthorhombiques $\text{SO}^4 \text{Ca} . \text{SO}^4 \text{K} (\text{AzH}^4) . \text{H}^2\text{O}$	}	M. Fassbender.
$2 \text{SO}^4 \text{Ca} . \text{SO}^4 \text{K}^2 . 5 \text{H}^2\text{O}$, paillettes nacrées $2 \text{SO}^4 \text{Ca} . \text{SO}^4 \text{Rb}^2 . 5 \text{H}^2\text{O}$, aiguilles étoilées	}	M. Ditte.
$\text{SO}^4 \text{Ca} . \text{CrO}^4 \text{K}^2 . \text{H}^2\text{O}$ $\text{SO}^4 \text{Ca} . 2 \text{CrO}^4 \text{K}^2$ $\text{SO}^4 \text{Ca} . \text{SO}^4 \text{Na}^2 . \text{CrO}^4 \text{K}^2 . \text{H}^2\text{O}$	}	M. Hamuy.

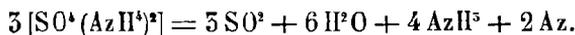
En traitant les solutions chaudes des sulfates de sesquioxydes par un grand excès d'acide sulfurique concentré, M. Étard a obtenu des sels acides ayant les formules suivantes :



Les sulfates neutres alcalins et alcalino-terreux, celui d'argent et de magnésium, sont neutres aux réactifs; les autres sulfates métalliques solubles et neutres ont une réaction acide.

Soumis à l'action d'une température élevée, ils se comportent différemment suivant le métal qu'ils contiennent :

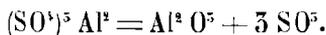
Les sulfates alcalins ne sont pas décomposés, à l'exception toutefois du sulfate d'ammonium $\text{SO}^4 \text{Az}^2 \text{H}^8$. L'hydrogène de l'ammoniaque réagit sur l'oxygène de l'acide sulfurique, qui se trouve réduit à l'état d'acide sulfureux. On a



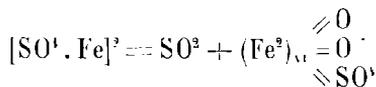
Les sulfates de magnésium, de calcium et de plomb se décomposent

à des températures rouges; ceux de baryum et de strontium résistent davantage et ne sont altérés qu'au rouge blanc (fusion du fer).

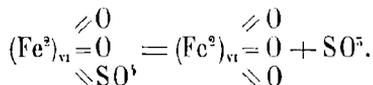
Les sulfates des bases faibles (sesquioxydes) se décomposent à une température assez basse pour que l'anhydride sulfurique puisse subsister. Ils donnent un sesquioxyde comme résidu et dégagent de l'acide anhydre :



Avec le sulfate ferreux il se produit d'abord une oxydation aux dépens d'une partie de l'acide sulfurique :



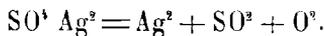
Le sulfate ferrique basique se dédouble ensuite en anhydride sulfurique et sesquioxyde :



Les sulfates correspondant à des bases métalliques moyennes subissent à la température où ils commencent à s'altérer une décomposition plus profonde. Il reste un oxyde anhydre et il se dégage un mélange d'oxygène et d'acide sulfureux :

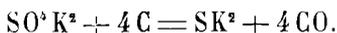


Si l'oxyde métallique est lui-même réductible par la chaleur, il reste du métal :



Le charbon agit comme réducteur à des températures plus ou moins élevées sur les sulfates, mais les résultats sont variables avec la nature du métal et la température à laquelle s'effectue la réaction.

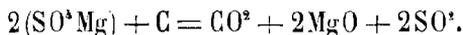
Les sulfates alcalins, ceux de baryum, strontium, calcium et plomb, sont ramenés à l'état de sulfures, en même temps qu'il se forme de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone :



Il en est de même avec les sulfates de cuivre et de zinc à température élevée.

Le sulfate de magnésium et celui de zinc (à température pas trop

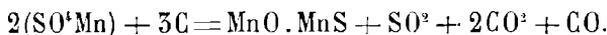
élevée) donnent un résidu d'oxyde :



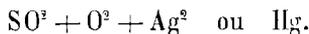
Les sulfates d'argent, de mercure et de bismuth, ainsi que le sulfate de cuivre (à une température modérée), laissent un résidu de métal :



Le sulfate manganéux fournit un oxysulfure :

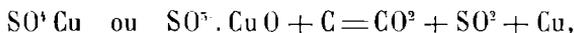


Ces différences sont faciles à interpréter : les sulfates alcalins, alcalino-terreux et le sulfate de plomb ne se décomposent pas ou ne se décomposent que très difficilement à une température extrêmement élevée. Le charbon agit donc sur la molécule entière et prend l'oxygène en laissant SM^2 ou SM_n . Les sulfates de magnésium et de zinc se décomposent par la chaleur seule en $\text{M}_n\text{O} + \text{O} + \text{SO}^2$ avant que le charbon n'agisse. Le charbon ne fait que s'unir à l'oxygène, qui tend à devenir libre. Il en est de même pour les sulfates d'argent, de mercure donnant par la chaleur seule



Reste à expliquer comment le sulfate de cuivre à une température modérée donne du métal, tandis qu'il se forme du sulfure à une température élevée.

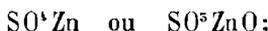
Dans le premier cas on a



le charbon s'emparant de l'oxygène de CuO et du tiers de l'oxygène de SO^5 qui tendent à se séparer.

À une température plus élevée le charbon réduit également SO^5 , et le soufre s'unit au cuivre.

Une explication analogue rend compte de la manière d'être variable du carbone vis-à-vis du sulfate de zinc :



à température modérée le charbon n'agit que sur SO^5 qui tend à se séparer de ZnO et donne $\frac{\text{CO}^2}{2}$ et SO^2 ; ZnO n'est pas réduit.

A une température plus élevée, le charbon réduit en outre SO^2 et ZnO ; le soufre et le zinc se combinent à l'état naissant.

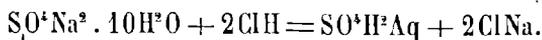
L'action de l'hydrogène au rouge sur les sulfates est analogue à celle du carbone. Suivant les cas, il reste un sulfure, un oxyde, un oxysulfure ou un métal et il se forme de l'eau avec ou sans acide sulfureux.

Un sulfate quelconque chauffé avec du carbonate de soude sec dans la flamme réductrice du chalumeau sur le charbon donne une masse contenant du sulfure de sodium. Celle-ci est soluble dans l'eau et reconnaissable aux caractères des sulfures alcalins (noircit l'argent et colore en violet foncé la solution de nitroprussiate). Le fer, le zinc, le magnésium et les métaux alcalins réduisent les sulfates. Avec le fer et un sulfate alcalin, on obtient du sulfure de fer, de l'oxyde ferrique et un oxyde alcalin. Avec le zinc et un sulfate alcalin ou alcalino-terreux, on a un sulfure alcalin ou alcalino-terreux et de l'oxyde de zinc.

Avec le fer et un sulfate alcalino-terreux, on obtient un sulfure alcalino-terreux et de l'oxyde de fer.

On sait depuis longtemps que le gaz chlorhydrique décompose les sulfates alcalins et alcalino-terreux au rouge, en déplaçant l'acide sulfurique et en donnant des chlorures. Hensgen a soumis cette réaction à une étude approfondie.

Le sulfate de potassium et le sulfate de sodium anhydres ne commencent à être attaqués que vers 360° , mais l'action est lente et très incomplète. A une température voisine du rouge sombre, mais inférieure, on élimine tout l'acide sulfurique. Le sulfate de sodium hydraté $\text{SO}^2\text{Na}^2 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$ est au contraire transformé en chlorure d'une manière intégrale, à la température ordinaire. Il commence par fondre dans son eau de cristallisation, avec un abaissement de température pouvant atteindre -17° ; puis la température s'élève à environ 55° et se maintient à ce degré pendant la durée de l'action. La transformation est complète, d'après l'équation



Elle ne s'arrête pas à la production d'un bisulfate.

Le sel marin qui se précipite est séparé par la trompe sur un filtre et un entonnoir en platine.

Le sulfate anhydre de lithium se comporte comme ceux de potassium et de sodium et n'est décomposé qu'au rouge sombre.

Le sulfate hydraté $\text{SO}^2\text{Li}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$, les sulfates alcalino-terreux SO^2Ca , SO^2Sr , SO^2Ba , sont entièrement transformés en chlorures au rouge sombre (Boussingault, Hensgen).

Le sulfate anhydre de cuivre traité à froid par le gaz chlorhydrique

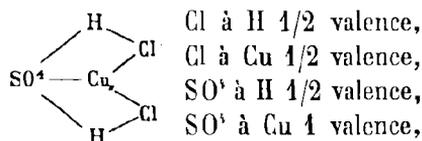
absorbe énergiquement ce gaz, avec élévation de température; la masse pulvérulente blanche devient brun foncé, perd son état pulvérulent en s'agglomérant sous forme de pâte humide. Le produit saturé renferme $\text{SO}^3\text{Cu} \cdot 2\text{HCl}$. Conservé dans l'air sec au-dessus de la chaux, il perd 2HCl en laissant un résidu de sulfate anhydre. A chaud, il y a également départ de l'acide chlorhydrique absorbé.

Le sulfate de cuivre à 1 molécule d'eau $\text{SO}^3\text{Cu} \cdot \text{H}^2\text{O}$ se comporte de même.

Il reste incertain si l'on a un mélange de $\text{CuCl}^2 + \text{SO}^3\text{H}^2$ ou un composé particulier.

La chaleur dégagée pendant la réaction trouve sa raison d'être dans le fait de la condensation du gaz chlorhydrique. En effet, la chaleur de neutralisation de l'acide sulfurique est plus grande que celle de l'acide chlorhydrique et le déplacement devrait produire un effet thermique inverse.

Il est à noter que la couleur du produit rappelle en tout point celle du chlorure cuivrique anhydre. Peut-être se forme-t-il un composé spécial, espèce de sel double de sulfate de cuivre et de chlorure d'hydrogène, que l'on pourrait écrire dans la théorie des valences fractionnaires sous la forme



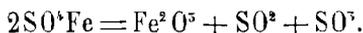
et qui n'est ni $\text{SO}^3\text{H}^2 + \text{Cl}^2\text{Cu}$, ni $\text{SO}^3\text{Cu} + 2\text{ClH}$.

Le sulfate anhydre de magnésium n'est attaqué qu'au rouge sombre par le gaz chlorhydrique et se comporte comme les sulfates alcalins et alcalino-terreux. Avec le sulfate de magnésium hydraté $\text{SO}^3\text{Mg} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$, la réaction se produit à la température ordinaire, le sel fond en un liquide limpide et se change, en absorbant des quantités croissantes d'acide chlorhydrique, en une masse cristalline pulvérulente dont il est difficile de séparer du liquide par expression. La quantité de gaz chlorhydrique absorbé correspond à 2 molécules HCl pour 1 molécule $\text{SO}^3\text{Mg} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$. D'après l'ensemble des phénomènes observés, il semble probable que l'absorption est due à la dissolution de ClH dans l'eau de cristallisation et qu'il ne se produit pas de déplacement.

Avec le sulfate de cuivre hydraté $\text{SO}^3\text{Cu} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$, il se forme nettement à la température ordinaire du chlorure cuivrique et de l'acide sulfurique.

Le sulfate ferreux anhydre n'est converti en chlorure par le gaz

chlorhydrique qu'à une température pour laquelle il commence à se décomposer lui-même, d'après l'équation

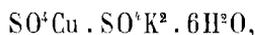


La production du sesquichlorure n'est donc que le fait d'une action secondaire de ClH sur Fe^2O^3 .

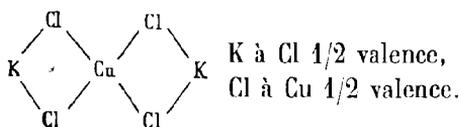
Une solution saturée à froid de sulfate ferreux hydraté $\text{SO}^4\text{Fe} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ dans l'acide chlorhydrique concentré absorbe de grandes quantités de gaz chlorhydrique, avec élévation de température. On obtient, après saturation et par refroidissement, des aiguilles vert clair, puis, après concentration, des cristaux tabulaires.

Les aiguilles correspondent à la formule $\text{Fe}^3\text{Cl}^3 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$, les lames à la formule $\text{SO}^4\text{Fe} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$.

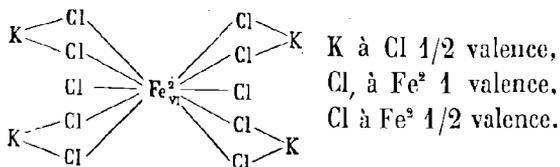
L'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur les sulfates doubles peut être facilement prévue d'après l'action exercée par le gaz sur les sels simples qui s'y trouvent combinés. Le sulfate hydraté,



se convertit à froid en chlorure double $\text{CuCl}^2 \cdot 2\text{ClK}$:



L'alun de fer $(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^3\text{K}^2 \cdot 24\text{H}^2\text{O}$ fournit un chlorure ferrico-potassique cristallisé de couleur rouge répondant à la formule $\text{Fe}^3\text{Cl}^6\text{K}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$:



Le sulfate double de fer et d'ammoniaque $(\text{SO}^4)^2\text{Fe} \cdot 2(\text{AzH}^4) \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ s'oxyde rapidement au contact de l'air sous l'influence du gaz chlorhydrique; il se forme des cristaux rouges répondant à la formule $\text{Fe}^3\text{Cl}^6(\text{AzH}^4)^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, semblables aux précédents.

Les sulfates simples des métaux dits magnésiens (magnésium, zinc, cuivre, fer, nickel, cobalt), dont la composition est représentée par la formule SO^4M_m , cristallisent avec 5, 7, 6 molécules d'eau de cristallisa-

tion suivant les conditions de température dans lesquelles s'opère la séparation. Ils sont généralement isomorphes lorsqu'ils contiennent la même quantité d'eau ; mais l'isomorphisme peut être masqué par des cas de dimorphisme. Certains de ces sels sont isodimorphes : 5 molécules d'eau correspondent au 6^e système cristallin ; 6 molécules d'eau correspondent au 5^e et au 2^e système ; 7 molécules d'eau correspondent au 5^e et au 4^e système.

Les sulfates magnésiens combinés molécule à molécule aux sulfates alcalins (potassium, sodium, ammonium, rubidium, césium, lithium, thallium) cristallisent avec 6 molécules d'eau dans des formes semblables du système.

Les sulfates magnésiens perdent leur eau de cristallisation à des températures peu élevées, à l'exception de la dernière, qui ne se dégage que vers 200° ou au-dessus.

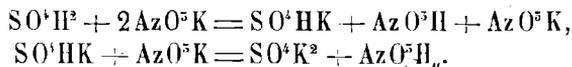
Il est évident, d'après cela, que les liens qui relient les éléments de cette dernière molécule aux éléments du sel sont plus solides que pour les autres.

Préparation. — Un certain nombre de sulfates se rencontrent tout formés dans la nature : sulfates alcalins, alcalino-terreux, sulfate de plomb.

On prépare facilement les sulfates par l'action de l'acide sulfurique étendu ou concentré sur un oxyde ou hydrate d'oxyde, un carbonate, et en général sur un sel dont l'acide est plus volatil que l'acide sulfurique (chlorures, nitrates, acétates, etc.).

Avec les sels alcalins, cette méthode conduit souvent à la formation de bisulfates.

Ainsi les nitrates de potasse et de soude, même traités par une dose équivalente d'acide sulfurique, donnent d'abord des bisulfates, une partie du nitrate ou du chlorure restant indécomposée, et ce n'est qu'à une température notablement plus élevée que le bisulfate alcalin réagit sur le reste du sel :

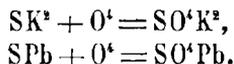


Les sulfates se forment encore par l'oxydation de certains sulfures, soit au moyen de l'oxygène libre et à température élevée, soit par l'action d'un agent oxydant, tel que l'acide azotique.

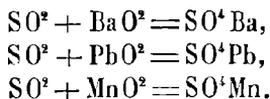
Ainsi les sulfures alcalins et alcalino-terreux chauffés au contact de l'air ou de l'oxygène se convertissent en sulfates ; il en est de même du sulfure de plomb et du sulfure d'argent.

Le sulfure de plomb bouilli avec de l'acide azotique se change par-

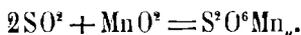
tiellement en sulfate :



L'acide sulfureux SO^2 se combine directement à certains bioxydes et donne des sulfates :



Dans ce dernier cas, la réaction se passe aussi entre 2 molécules d'anhydride sulfureux et 1 molécule de bioxyde de manganèse. On obtient un hyposulfate :



L'oxydation des sulfites, hyposulfates, hyposulfites, et en général des sels à oxacides inférieurs du soufre, fournit de même des sulfates.

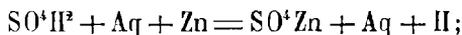
Parmi les procédés pouvant servir à la préparation des sulfates, nous citerons encore :

La double décomposition entre un sulfate alcalin (SO^4Na^2) et un chlorure ou nitrate dont le métal donne un sulfate insoluble (baryum, strontium, plomb, calcium);

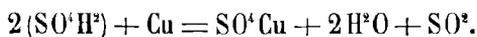
La double décomposition entre le sulfate d'argent et un chlorure;

La double décomposition entre un sulfate métallique, tel que le sulfate ferreux ou le sulfate de cuivre, et un carbonate soluble.

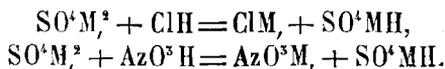
L'attaque d'un métal par l'acide sulfurique étendu si le métal décompose l'eau en présence des acides (fer, zinc, etc.) :



L'attaque à chaud du métal par l'acide sulfurique concentré. Le métal s'oxyde aux dépens de l'acide sulfurique, qui est réduit à l'état d'acide sulfureux; l'oxyde se combine à une autre partie d'acide sulfurique :



Les bisulfates alcalins SO^4M, H ou $SO^4M, ^2 + SO^4H^2$ se forment : par addition d'acide sulfurique à un sulfate alcalin neutre; par l'action de l'acide sulfurique à une température modérée sur un chlorure ou un azotate; par l'action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azotique sur un sulfate neutre :



Ces deux réactions expliquent aisément la production d'un bisulfate par l'action de l'acide sulfurique sur un chlorure ou un azotate.

Les bisulfates alcalins sont plus solubles dans l'eau que les sels neutres correspondants; leur réaction est fortement acide; ils cristallisent et supportent une température assez élevée (600°) sans se décomposer. Ils fondent aussi plus facilement que les sulfates neutres.

Données thermiques relatives à la production des sulfates.

Chaleurs de neutralisation des diverses bases par l'acide sulfurique.

$\text{SO}^4\text{H}^2\text{Aq.} \cdot 2(\text{LiOH})\text{Aq.}$	51,288	$\text{SO}^4\text{H}^2\text{Aq.} \cdot \text{Mg}(\text{OH})^2\text{Aq.}$	51,576
— $\cdot 2(\text{KOH})\text{Aq.}$	51,288	— $\cdot \text{Mn}(\text{OH})^2\text{Aq.}$	26,376
— $\cdot 2(\text{NaOH})\text{Aq.}$	51,378	— $\cdot \text{Ni}(\text{OH})^2\text{Aq.}$	25,956
— $\cdot 2(\text{AmOH})\text{Aq.}$	28,152	— $\cdot \text{Ca}(\text{OH})^2\text{Aq.}$	25,402
— $\cdot 2(\text{TlOH})\text{Aq.}$	51,095	— $\cdot \text{Fe}(\text{OH})^2\text{Aq.}$	24,948
— $\cdot \text{Ba}(\text{OH})^2\text{Aq.}$	56,896	— $\cdot \text{Cd}(\text{OH})^2\text{Aq.}$	24,222
— $\cdot \text{Sr}(\text{OH})^2\text{Aq.}$	50,710	— $\cdot \text{Zn}(\text{OH})^2\text{Aq.}$	23,552
— $\cdot \text{Ca}(\text{OH})^2\text{Aq.}$	51,140	— $\cdot \text{Cu}(\text{OH})^2\text{Aq.}$	18,912

Chaleurs de formation des bisulfates alcalins.

$\text{SO}^4\text{Na}^2\text{Aq.} \cdot 1/4$	$\text{SO}^4\text{H}^2\text{Aq.}$	— 0,792	
— $\cdot 1/2$	—	— 1,262	
— $\cdot 1$	—	— 1,870	
— $\cdot 2$	—	— 2,552	
— $\cdot 4$	—	— 2,682	
$\text{SO}^4\text{H}^2\text{Aq.} \cdot \text{SO}^4\text{K}^2\text{Aq.}$	— 1,648	$\text{SO}^4\text{H}^2\text{Aq.} \cdot \text{SO}^4\text{ZnAq.}$	— 0,880
— $\cdot \text{SO}^4\text{Am}^2\text{Aq.}$	— 1,412	— $\cdot \text{SO}^4\text{CoAq.}$	— 0,826
— $\cdot \text{SO}^4\text{MgAq.}$	— 1,076	— $\cdot \text{SO}^4\text{NiAq.}$	— 0,792
— $\cdot \text{SO}^4\text{MnAq.}$	— 0,904	— $\cdot \text{SO}^4\text{CuAq.}$	— 0,676
— $\cdot \text{SO}^4\text{FeAq.}$	— 0,896		
$2\text{SO}^4\text{H}^2\text{Aq.} \cdot \text{SO}^4\text{K}^2\text{Aq.}$	— 2,220		
— $\cdot \text{SO}^4\text{Am}^2\text{Aq.}$	— 1,870		
— $\cdot \text{SO}^4\text{MgAq.}$	— 1,250		
— $\cdot \text{SO}^4\text{ZnAq.}$	— 1,050		
— $\cdot \text{SO}^4\text{CuAq.}$	— 0,810		

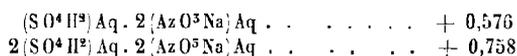
Chaleurs dégagées par l'action de l'acide sulfurique sur les chlorures.

$\text{SO}^4\text{H}^2\text{Aq.} \cdot 2(\text{ClNa})\text{Aq.}$	+ 0,488	$2(\text{SO}^4\text{H}^2\text{Aq.}) \cdot 2(\text{ClNa})\text{Aq.}$ +	0,672
— $\cdot 2(\text{ClK})\text{Aq.}$	+ 0,620		
— $\cdot 2(\text{ClAm})\text{Aq.}$	+ 0,648		
— $\cdot \text{Cl}^2\text{MgAq.}$	+ 0,930		
— $\cdot \text{Cl}^2\text{MnAq.}$	+ 1,056		
— $\cdot \text{Cl}^2\text{FeAq.}$	+ 1,096		
— $\cdot \text{Cl}^2\text{ZnAq.}$	+ 1,124		
— $\cdot \text{Cl}^2\text{CoAq.}$	+ 1,152		
— $\cdot \text{Cl}^2\text{NiAq.}$	+ 1,152		
— $\cdot \text{Cl}^2\text{CuAq.}$	+ 1,252		

Chaleurs absorbées dans l'action de l'acide chlorhydrique sur les sulfates.

$2(\text{ClH})\text{Aq.} \cdot \text{SO}^4\text{K}^2\text{Aq.}$	— 3,188	$2(\text{ClH})\text{Aq.} \cdot \text{SO}^4\text{ZnAq.}$	— 2,464
— $\cdot \text{SO}^4\text{Am}^2\text{Aq.}$	— 2,960	— $\cdot \text{SO}^4\text{CoAq.}$	— 2,456
— $\cdot \text{SO}^4\text{MgAq.}$	— 2,592	— $\cdot \text{SO}^4\text{NiAq.}$	— 2,582
— $\cdot \text{SO}^4\text{MnAq.}$	— 2,528	— $\cdot \text{SO}^4\text{CuAq.}$	— 2,292
— $\cdot \text{SO}^4\text{FeAq.}$	— 2,492		

Action de l'acide sulfurique sur un azotate.



Lorsque l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique sont mis en présence du sulfate de soude en solution étendue, il y a absorption de chaleur.

Lorsque l'acide sulfurique dissous agit sur l'azotate ou sur le chlorure de sodium dissous, il y a dégagement de chaleur.

La différence entre la chaleur dégagée par l'action de $\text{SO}^4\text{H}^2\text{Aq}$ sur $2(\text{AzO}^3\text{Na})\text{Aq}$ et celle dégagée dans la réaction de $2(\text{AzO}^3\text{H})\text{Aq}$ sur $\text{SO}^4\text{Na}^2\text{Aq}$ doit être égale à la différence entre les chaleurs de neutralisation des deux acides. On a en effet :

$$\begin{array}{r} \text{pour la dernière différence } 51,378 - 27,234 = 4,144 \\ \text{et pour la première } 0,576 - (-3,504) = 4,080. \end{array}$$

De même pour l'action de $\text{SO}^4\text{H}^2\text{Aq}$ sur $2(\text{ClNa})\text{Aq}$ et de $2(\text{ClHA})\text{q}$ sur $\text{SO}^4\text{Na}^2\text{Aq}$ on a

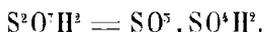
$$\begin{array}{r} 52,378 - 27,480 = 3,898, \\ 0,488 - (-3,364) = 3,852. \end{array}$$

Caractères analytiques. — Les sulfates solubles sont nettement caractérisés par le précipité blanc, insoluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide azotique, qu'ils donnent par le chlorure de baryum. Chauffés avec du carbonate de soude sec, sur un charbon, dans la flamme réductrice, ils donnent une masse fondue brune, contenant un sulfure alcalin facile à caractériser par la coloration brun-noir que la solution communique à une lame d'argent et par la coloration violette qu'elle prend sous l'influence du nitroprussiate de soude.

Les sulfates insolubles fournissent les mêmes réactions avec le carbonate de soude dans la flamme de réduction. Bouillis avec une solution de carbonate de soude, ils cèdent tout ou partie de leur acide sulfurique à la soude. Le liquide filtré et neutralisé avec de l'acide chlorhydrique donnera par conséquent un précipité avec le chlorure de baryum, en liqueur acidulée à l'acide chlorhydrique.

PYROSULFATES.

Ils correspondent à l'acide pyrosulfurique,



Le sel potassique $S^2O^7K^2$ prend naissance soit par l'union de l'anhydride sulfurique avec le sulfate neutre de potassium, soit par déshydratation sous l'influence de la chaleur du bisulfate,



Il fond au-dessus de 300° .

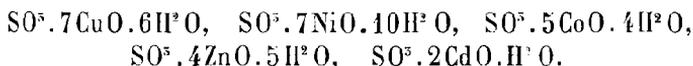
Le pyrosulfate dissous dans l'acide sulfurique fumant donne un sel acide S^2O^7KH , cristallisable en prismes fusibles à 108° .

Lorsqu'on dissout du sulfate de baryum dans l'acide sulfurique fumant chauffé à 150° , on obtient des cristaux anhydres, ne se décomposant qu'au rouge naissant, dont la composition est représentée par $S^2O^7Ba_2$.

Le sulfate neutre d'argent SO^4Ag^2 dissous dans l'acide sulfurique fumant fournit $S^2O^7Ag^2$, qui se sépare en cristaux incolores.

SULFATES BASIQUES.

Les solutions concentrées et bouillantes de certains sulfates neutres étant traitées par l'ammoniaque diluée, tant qu'il se forme un précipité, donnent des sulfates basiques qui se séparent à l'état insoluble et amorphe. Tels sont :



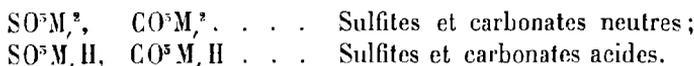
SULFITES.

Le véritable acide sulfureux SO^5H^2 n'est pas connu ; il est probable qu'il existe en solution dans l'eau ; mais il se scinde trop facilement en anhydride sulfureux et en eau pour pouvoir être isolé :



Il ressemble sous ce rapport à l'acide carbonique CO^5H^2 , dont on ne connaît que l'anhydride.

Ces deux acides bibasiques instables sont représentés par des sels dont les formules sont :



On connaît de plus des anhydrosulfites analogues des anhydro-

sulfates :

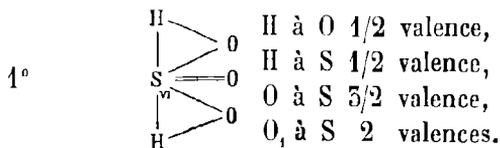


L'existence bien établie de deux séries isomères d'éthers sulfureux acides (sulfites acides à radicaux alcooliques) conduit à prévoir celle de deux catégories isomères de sulfites métalliques acides. Cependant aucun fait d'expérience n'est venu jusqu'à présent confirmer cette prévision.

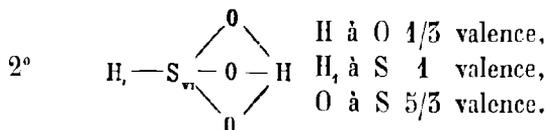
Il est facile, au moyen d'hypothèses plausibles, de rendre compte théoriquement de la possibilité d'existence de deux sulfites acides à radicaux alcooliques ou métalliques.

Au lieu de donner à l'acide normal SO^3H^2 la formule de constitution $S \begin{matrix} / OH \\ = O \\ \backslash OH \end{matrix}$ (soufre tétravalent), dans laquelle les 2 atomes d'hydrogène

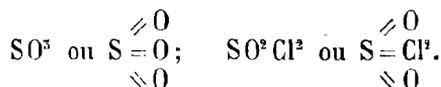
sont équivalents et symétriquement soudés au soufre par l'intermédiaire de l'oxygène, on peut adopter la formule $H.SO^3OH$ (soufre hexavalent). Dans ce dernier cas, il ne sera plus indifférent de remplacer par un radical l'hydrogène qui est lié directement au soufre ou l'hydrogène du groupe hydroxyle. L'hypothèse du fractionnement des valences permet de prévoir un plus grand nombre d'isomères. Ainsi, en prenant le soufre hexavalent, on peut avoir :



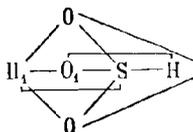
Ici l'hydrogène est symétriquement placé dans la molécule par rapport au soufre et à l'oxygène.



Les 2 atomes d'hydrogène sont nettement distincts.
L'hexavalence du soufre résulte des combinaisons



5° Une formule telle que



rend aussi compte de l'isomérisie. Il suffit de donner des valeurs différentes aux fractions de valence qui relient, d'une part, H_1 à S et à O_1 et O_1 et, d'autre part, H à S et à O et O_1 . Ainsi, par exemple, en prenant

$$\begin{array}{rcl} H_1 \text{ à } S = 5/8 \text{ de valence,} & H_1 \text{ à } O \text{ et à } O_1 = 1/8 \text{ de valence,} \\ H \text{ à } S = 3/8 & \text{—} & H \text{ à } O = 2/8 \text{ de valence,} \\ H \text{ à } O_1 = 1/8 & \text{—} & O \text{ à } S = 13/8 \text{ de valence,} \\ & & O_1 \text{ à } S = 14/8 \text{ de valence,} \end{array}$$

toutes les valences sont saturées pour S hexavalent et les 2 atomes d'hydrogène sont distincts. Le lien qui relie H_1 à S est plus puissant que celui qui relie H à S; la différence est de $2/8$ ou $1/4$ valence. Quoi qu'il en soit, la formule limite $H.SO^2.OH$ marque nettement cette différence. Les sulfites neutres seraient $M.SO^2.OM$, les sulfites acides seraient $M.SO^2.OH$ ou $H.SO^2.OM$.

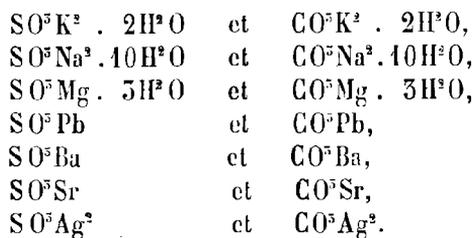
Sont solubles dans l'eau, les sulfites alcalins SO^2M^2 , le sulfite de magnésium $SO^2Mg.4H^2O$, les bisulfites alcalins et alcalino-terreux.

Les bisulfites alcalins sont, d'après Muspratt, neutres au tournesol, tandis que les sulfites à 2 équivalents de métal alcalin ont une réaction alcaline. Ce fait viendrait à l'appui de la formule asymétrique $H.SO^2OH$, dans laquelle l'hydrogène de l'hydroxyle a une fonction basique plus prononcée, analogue à celle de l'hydrogène basique de l'acide sulfurique $SO^2(OH)^2$, tandis que l'hydrogène lié au soufre fonctionnerait à la manière de l'hydrogène de l'acide sulfhydrique $H.SH$. Les bisulfites alcalins seraient, d'après cela, $H.SO^2.OM$ et les sulfites neutres $M.SO^2.OM$.

Les expériences plus récentes de Geuther établissent que, contrairement à l'assertion de Muspratt, le bisulfite de potassium est à réaction acide, tandis que le sulfite $SO^2K^2.2H^2O$ offre une réaction alcaline.

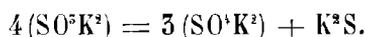
Les sulfites ont une constitution analogue de celle des carbonates. Les formes cristallines des deux genres de sels sont souvent les mêmes et les cristaux contiennent la même quantité d'eau de cristallisation.

Sont isomorphes :

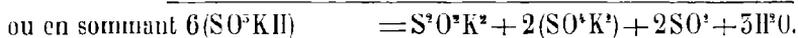
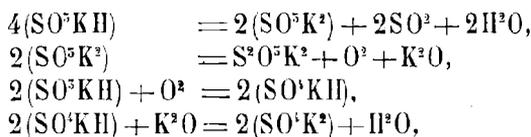


Sous l'influence de la chaleur et d'une température suffisamment élevée ils se décomposent.

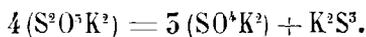
Avec un sulfite alcalin neutre, tel que SO^5K^2 , il se forme au rouge du sulfate et un sulfure, d'après l'équation



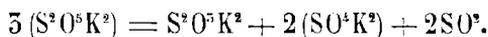
Le bisulfite de potassium SO^5KH n'est pas sensiblement altéré à 100° ; à 190° il est entièrement décomposé : il se sépare de l'eau et beaucoup d'acide sulfureux; en même temps la réaction acide devient neutre. Le sel se trouve converti en un mélange de sulfate et d'hyposulfite. On a



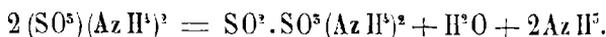
Si l'on élève ensuite progressivement la température au-dessus de 190° , il se sublime du soufre et il se forme un polysulfure brun à réaction alcaline. Ce dernier phénomène est dû à la décomposition de l'hyposulfite :



Le pyrosulfite se décompose vers 190° comme le bisulfite :

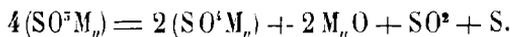


Le sulfite neutre d'ammonium perd sous l'influence de la chaleur son eau de cristallisation et une partie de son ammoniaque; en même temps il se sublime un anhydrosulfite :



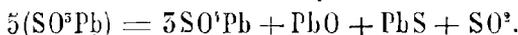
Les sulfites de chaux, de baryte, de strontiane, de magnésie donnent

par la chaleur de l'acide sulfureux, du soufre et un résidu de sulfate contenant un peu de sulfure :



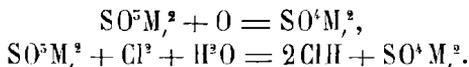
Le sulfite de zinc donne de l'acide sulfureux, du soufre et un résidu formé de sulfate, de sulfure et d'oxyde.

Il en est de même pour le sulfate de plomb :



Les sulfites de sesquioxides ne sont pas très stables et se décomposent en acide sulfureux et oxyde.

Les sulfites, et surtout les sulfites alcalins, ont une grande tendance à absorber l'oxygène libre ou naissant en se transformant en sulfates :



La plupart des agents oxydants, chlore, brome, iode, en présence de l'eau, permanganate de potasse, convertissent les sulfites en sulfates.

Les agents réducteurs énergiques, charbon au rouge, hydrogène naissant à la température ordinaire, tendent à convertir les sulfites en sulfures.

Préparations. — On peut préparer les sulfites par l'action de l'acide sulfureux sur un hydrate d'oxyde, un carbonate dissous ou mis en suspension dans l'eau.

S'agit-il, par exemple, de former du sulfite neutre de soude, on fera agir le gaz sulfureux sur des cristaux de soude jusqu'à refus d'absorption.

Le bisulfite ainsi obtenu sera neutralisé par une quantité de cristaux de soude égale à celle qu'on avait employée d'abord.

Avec les carbonates de magnésie, de chaux, de baryte, de strontiane mis en suspension dans l'eau et un excès d'acide sulfureux, on obtient des solutions peu stables de bisulfites qui laisseront déposer le sulfate neutre SO^2M_n par concentration, en perdant de l'acide sulfureux.

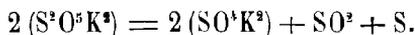
Les sulfites ferreux, de nickel, de cobalt, cuivreux se forment par l'action de l'acide sulfureux sur les hydrates d'oxydes correspondants, mis en suspension dans l'eau.

Enfin on prépare un certain nombre de sulfites insolubles par double décomposition entre un sulfite alcalin et un chlorure ou un nitrate.

Les anhydrosulfites alcalins ou métasulfites de M. Berthelot se forment en saturant par l'acide sulfureux une solution concentrée de carbonate alcalin, soit à chaud, soit même à froid et en séchant à 120° le

sel qui se sépare par cristallisation. Ces sels se distinguent par leur stabilité, leur aptitude à former des hydrates et des dissolutions distinctes de celles du bisulfite normal $\text{SO}^5\text{M},\text{H}$, par la manière dont ils se décomposent par la chaleur, et enfin par leur chaleur de formation. M. Berthelot envisage les métrasulfites comme appartenant à un type propre $\text{S}^2\text{O}^5\text{M},^2$ caractéristique d'une nouvelle série saline; ils sont aussi distincts des sulfites proprement dits que les métaphosphates le sont des phosphates normaux.

L'anhydrosulfite de potassium se sépare en grains cristallins durs, qui se dissolvent lentement dans l'eau. Il est peu soluble dans l'alcool. Sa saveur est salée; à l'air il n'émet pas d'odeur d'acide sulfureux. Lorsqu'il est sec, il ne dégage même pas d'acide sulfureux à 150° . Au rouge sombre et dans une atmosphère d'azote il dégage SO^3 et se convertit nettement et entièrement en sulfate de potasse et soufre qui se sublime; on a



Cette expérience réussit pleinement dans un tube entièrement rempli par le sel et dans une atmosphère d'azote; mais si l'échauffement a lieu dans un courant de gaz inerte, le sel perd un peu d'acide sulfureux par dissociation; il se forme du sulfite neutre. Dans ce cas la dose d'acide sulfureux devient plus notable, car



SO^5K^2 en se décomposant à son tour donne



et l'on trouve dans le résidu du sulfure alcalin en quantités appréciables.

Cette manière d'être est caractéristique pour le métrasulfite.

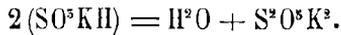
Données thermiques relatives à la formation des sulfites et des métrasulfites

SO^2 . Aq.	+	4,170	calories.
SO^2 Aq. 2 (KOH) Aq.	+	31,8	—
SO^2 Aq. (KOH) Aq.	+	16,6	—
SO^2KH Aq. (KOH) Aq.	+	15,2	—

15,2 représente la chaleur due à l'action du second équivalent de potasse sur le bisulfite, au moment où il vient d'être formé.

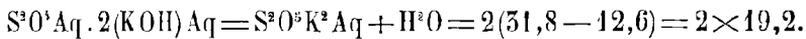
Mais le bisulfite dissous ne demeure pas indéfiniment dans le même état. Au bout d'un certain temps de repos, que l'on peut diminuer en chauffant la liqueur à 100° pendant quelque temps, en opérant en vase clos et presque plein, on trouve après refroidissement que la liqueur ne

dégage plus que 12,7 à 12,9 calories par neutralisation, et ce nouvel état est stable, car la chaleur dégagée ne varie plus même au bout de quelques jours. Le bisulfite dissous éprouve donc un changement qui réside dans la déshydratation :



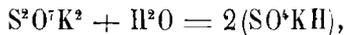
Cette transformation est exothermique, ce qui rend compte de la plus grande stabilité du nouveau sel. La chaleur dégagée par le fait de la transformation peut se calculer facilement : elle est égale à la différence des chaleurs de neutralisation du bisulfite récent $\text{SO}^3\text{KH Aq}$ par KOH Aq et du métasulfite $\frac{\text{S}^2\text{O}^3\text{K}^2\text{Aq}}{2}$ par KOH Aq , c'est-à-dire à $15,2 - 12,6 = 2,6$ calories.

La chaleur totale de formation du métasulfite à partir de l'acide sulfureux dissous et de la potasse dissoute est



Cette chaleur de neutralisation est supérieure à celle de tous les acides connus : ce qui s'explique, puisqu'elle est la somme de deux actions successivement exothermiques.

Le bisulfate anhydre $\text{S}^2\text{O}^7\text{K}^2$ se transforme au contact de l'eau en bisulfate normal $2(\text{SO}^3\text{KH})$,



après s'être d'abord dissous sans changement de constitution, et cette transformation dégage 2,9 calories. La transformation est donc ici, au point de vue thermique et du mode de réalisation, l'inverse du passage de bisulfites normaux à l'état de métasulfites.

Lorsqu'on sursature de gaz sulfureux une solution concentrée de carbonate de potasse à basse température, on obtient soit du premier coup, soit par addition d'alcool, un composé cristallisé que l'on a envisagé comme le bisulfite normal SO^3KH . D'après les recherches de M. Berthelot, ces cristaux renferment moins d'eau que ne l'exige la formule précédente. Ils ne perdent pas d'acide sulfureux lorsqu'on les sèche à 120° et se convertissent en métasulfite. En raison de ces faits, M. Berthelot les envisage comme un hydrate de métasulfite.

Autres données thermiques (Berthelot).

$\text{SO}^3\text{K}^2 \cdot \text{Aq}$	+	1,48	calories.
$\text{SO}^3\text{K}^2\text{H}^2\text{O} \cdot \text{Aq}$	+	1,10	—
$\text{S} \cdot \text{O}^2 = \text{SO}^2$ gazeux	+	69,2	—
SO^2 (gaz) . Aq = SO^2 dissous	+	8,4	—

Autres données thermiques (Berthelot).

$K^2.O.Aq = (KOH)^2Aq$	+ 164,6	calories.
$SO^2Aq.2(KOH)Aq$	+ 37,8	—
Séparation du sel solide anhydre.	— 1,4	—
$S.O^3.K^2 = SO^3K^2$	+ 272,6	—
$SO^2(gnz) + K^2O$	+ 103,2	—
$SO^3K^2Aq.2HClAq$	— 1,8	—
$SO^3K^2Aq.9HCl$	— 2,4	—

Il y a donc partage de la base entre les deux acides et formation de bisulfite et de chlorure.

$SO^3K^2Aq + HClAq = SO^3KHAg + KClAq$ absorberait	— 1,7
SO^2 dissous. 2(KCl) dissous.	+ 0,96

Chaleurs de neutralisation de l'acide sulfureux par la soude, d'après Thomsen

$1/2(SO^2Aq).2(NaOHAq)$	14,664
$1(SO^2Aq).2(NaOHAq)$	28,968
$2(SO^2Aq).2(NaOHAq)$	31,740

Avec l'acide sulfurique on a

$1/2(SO^4H^2Aq).2(NaOHAq)$	15,682
$1(SO^4H^2Aq).2(NaOHAq)$	31,378
$2(SO^4H^2Aq).2(NaOHAq)$	29,508

La production d'un bisulfate dégage donc moins de chaleur que celle d'un bisulfite, tandis que c'est l'inverse pour le sulfate et le sulfite neutre.

Ces résultats s'accordent avec ceux de M. Berthelot.

Caractères analytiques. — Les sulfites chauffés avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique étendu dégagent de l'acide sulfureux gazeux, reconnaissable à son odeur et à la propriété qu'il a de bleuir un papier contenant de l'amidon et de l'acide iodique, légèrement mouillé. La mise en liberté de l'anhydride sulfureux se produit déjà à froid. Si l'on a soin de choisir l'acide déplaçant de manière à former un sel soluble, le sulfite, quel qu'il soit, se dissoudra entièrement sans laisser de résidu de soufre, tandis qu'avec les hyposulfites le dégagement d'acide sulfureux est accompagné de la formation d'un dépôt laiteux de soufre.

L'eau de chlore, l'eau de brome en présence de l'eau, l'acide azotique à chaud ou l'eau régale convertissent les sulfites en sulfates ou tout au moins donnent-ils lieu à la production d'acide sulfurique, caractérisé pour le précipité insoluble dans les acides qu'il donne avec le chlorure de baryum.

Les solutions des sulfites neutres alcalins précipitent aussi en blanc

par le chlorure de baryum, mais le précipité est soluble dans l'acide chlorhydrique.

Tous les sulfites chauffés à l'état solide avec du carbonate de soude sec, à une température du rouge sombre, donnent un mélange de sulfate et de sulfure alcalin.

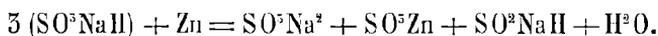
On peut encore utiliser pour caractériser ces sels l'action réductrice qu'ils exercent, surtout en solution acide, sur le permanganate de potassium ou sur le bichromate.

HYDROSULFITES.

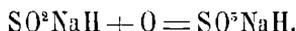
Nous avons vu tome II, p. 500, dans quelles circonstances se forme l'hydrosulfite de sodium ou celui de potassium. On fait réagir à froid sur des copeaux de zinc ou sur du zinc en poudre une solution concentrée de bisulfite de soude. Le zinc se dissout en partie, avec production de chaleur et sans dégagement de gaz. Le liquide ne tarde pas à déposer des cristaux constitués par un sulfite double de zinc et de sodium $\text{SO}^{\circ}\text{Na}^{\circ}.\text{SO}^{\circ}\text{Zn}$, tandis qu'il reste en solution de l'hydrosulfite de soude, caractérisé par ses propriétés réductrices énergiques (décoloration immédiate du carmin d'indigo, précipitation du cuivre d'une solution ammoniacale ou non de sulfate de cuivre, etc.).

Lorsqu'on emploie une solution étendue et fraîchement préparée de bisulfite de soude, obtenue en neutralisant exactement par le carbonate de soude normal une solution d'acide sulfureux à titre connu, de manière à former du sulfite neutre, et en ajoutant un volume de solution sulfureuse égal à celui que l'on avait saturé, on trouve, par la comparaison des pouvoirs réducteurs mesurés par une solution titrée de permanganate, que le pouvoir réducteur a augmenté exactement de $\frac{1}{3}$ par le contact du liquide avec le zinc. L'expérience doit être faite avec des solutions suffisamment diluées, pour qu'il ne puisse se produire de dépôt cristallin de sulfite double de zinc et de soude.

Ce résultat conduit forcément à l'équation de formation suivante :



L'hydrosulfite de soude ne différerait du bisulfite que par 1 atome d'oxygène en moins, relation confirmée par la formation inverse de bisulfite lorsque l'hydrosulfite exposé à l'air absorbe l'oxygène :

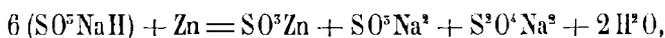


En employant une solution de bisulfite de soude concentré et en versant dans un excès d'alcool le produit de la réaction sur le zinc, il se

précipite immédiatement un mélange sirupeux de sulfite de soude neutre et de sulfite de zinc qui se fige en très peu de temps en une masse cristalline. Si l'on décante aussitôt la liqueur alcoolique, celle-ci se remplit en peu de temps d'un feutrage de longues et fines aiguilles incolores d'hydrosulfite de sodium.

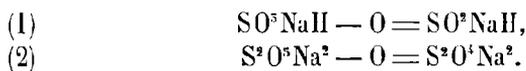
M. Bernsten, qui a analysé directement ces cristaux préparés par la méthode de l'auteur, leur attribue la formule $S^2O^4Na^2 \cdot Aq$ et donne, d'après cela, à l'acide hydrosulfureux la formule $S^2O^4H^2$.

La formule de M. Bernsten est incompatible avec l'augmentation de $1/3$ du pouvoir réducteur, augmentation qui a été contrôlée par nous avec le plus grand soin; on aurait, en effet, l'équation



qui conduit à une augmentation de $1/4$ du pouvoir réducteur.

Les contradictions qui semblent exister entre les analyses directes du sel précipité par l'alcool, analyses effectuées par un chimiste habile, et nos déterminations indirectes ¹, peuvent s'expliquer naturellement si l'on admet l'existence de deux sels, dont l'un correspondrait à ce bisulfite normal moins 1 atome d'oxygène et dont l'autre correspondrait à l'anhydrosulfite ou métrasulfite :



Si la solution de bisulfite est étendue et fraîchement préparée, c'est le bisulfite normal qui agit sur le zinc et donne l'hydrosulfite normal SO^2NaH .

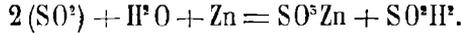
Si, au contraire, on emploie une solution concentrée de bisulfite et préparée depuis quelque temps, c'est le métrasulfite qui est réduit, en donnant le métrahydrosulfite $S^2O^4Na^2$.

Cette manière de voir trouve un appui sérieux dans l'observation faite par M. Berthelot, que dans l'oxydation d'une solution d'hydrosulfite il se produit au début un dégagement rapide de chaleur qui est suivi d'un phénomène exothermique plus lent.

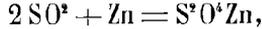
Lorsqu'on traite l'acide sulfureux dissous par le zinc, le liquide prend une coloration jaune-rougeâtre et acquiert des propriétés réductrices énergiques, analogues à celles de l'hydrosulfite de soude. Le pouvoir réducteur total augmente de la moitié du pouvoir réducteur initial.

1. Dans notre travail sur l'hydrosulfite de soude, nous nous étions borné à des déterminations indirectes, car nous jugions que l'hydrosulfite isolé était trop altérable à l'air pour se prêter à des expériences quantitatives exactes.

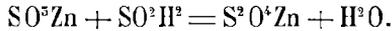
On a donc



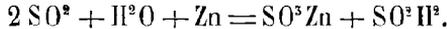
M. Bernsten admet qu'il se forme directement du méthalhydrosulfite de zinc $\text{S}^2\text{O}^4\text{Zn}$,



équation qui conduit également à une augmentation du pouvoir réducteur égale à la moitié du pouvoir réducteur initial de l'acide sulfureux employé. Cette interprétation ne s'accorde pas avec le fait de la coloration en jaune rougeâtre que prend la solution sulfureuse par l'action du zinc, coloration qui est celle de l'acide hydrosulfureux libre. Il est possible qu'au bout d'un certain temps on ait



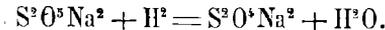
Mais au début le liquide renferme bien certainement de l'acide hydrosulfureux libre, formé d'après l'équation



L'hydrosulfite de soude prend aussi naissance lorsqu'on électrolyse par un courant faible une solution de bisulfite, en séparant par une cloison poreuse les liquides qui baignent chaque électrode. A l'électrode positive où se dégage l'oxygène il se forme du bisulfate, tandis qu'à l'électrode négative l'hydrogène naissant transforme le bisulfite en hydrosulfite

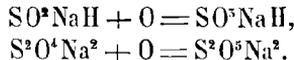


ou

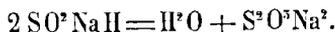


L'électrolyse d'une solution d'acide sulfureux par un courant faible donne de l'acide hydrosulfureux à l'électrode négative.

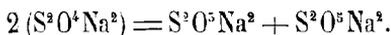
Les solutions d'hydrosulfite de soude absorbent rapidement l'oxygène de l'air et se changent en bisulfite :



Conservées à l'abri de l'air dans un flacon rempli entièrement et bien bouché, elles perdent leur pouvoir réducteur propre (action sur l'indigo dissous ou sur les sels cuivriques) et contiennent alors de l'hypo-sulfite. Avec la formule SO^3NaH cette transformation s'explique aisément. On aurait



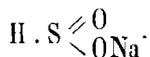
Avec la formule de Bernsten cette conversion spontanée en hyposulfite est au contraire difficile à expliquer; il faudrait admettre qu'il se forme du métrasulfite :



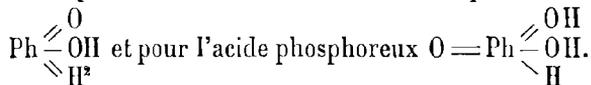
L'altération dont nous venons de parler est beaucoup moins rapide si l'on rend la solution alcaline, en opérant comme il suit :

La solution d'hydrosulfite de soude obtenue par l'action du zinc sur une solution de bisulfite est traitée par un léger excès de lait de chaux, qui précipite un mélange d'oxyde de zinc et de sulfite de chaux. Le liquide filtré, clair, a une réaction alcaline. A l'abri de l'air, il se conserve très longtemps sans altération. La rapidité avec laquelle il fixe et absorbe l'oxygène libre est moins grande qu'avant la neutralisation par la chaux. Y a-t-il dans ce cas formation d'un hydrosulfite alcalin SO^2Na^2 , ou n'a-t-on qu'un simple mélange de SO^2NaH et de $NaOH$ (formé par l'action de la chaux hydratée sur le sulfite de soude contenu dans la liqueur)? La question est encore incertaine. Cependant, comme l'oxydation à l'air diminue l'alcalinité du liquide, il semble que celui-ci ne contient pas le sel neutre SO^2Na^2 , qui en s'oxydant donnerait du sulfate neutre SO^5Na^2 . Si l'on admet, au contraire, que le sel SO^2NaH subsiste en présence d'un alcali libre, on comprend la diminution de l'alcalinité par le fait de l'oxydation, $SO^2NaH + O$ donnant SO^5NaH qui sature $NaOH$.

La constitution de l'hydrosulfite de soude pourrait s'exprimer par la formule



L'atome d'hydrogène fixé au soufre ne serait pas facilement remplaçable par un métal, comme cela arrive pour l'acide hypophosphoreux



Ajoutons cependant que le fait de la diminution de l'alcalinité pendant l'oxydation de l'hydrosulfite alcalin n'est pas absolument incompatible avec l'hypothèse de l'existence d'un hydrosulfite à 2 atomes de sodium SO^2Na^2 . Il suffit de supposer, ce qui est possible, que ce sel a une réaction fortement alcaline, comme l'est celle des sulfhydrates alcalins. En se changeant en sulfite neutre SO^5Na^2 dont la réaction est neutre, il doit donner lieu à un affaiblissement notable de l'alcalinité.

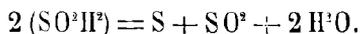
On voit d'après tout ce que nous venons de dire que l'histoire chimique des hydrosulfites, et notamment celle des hydrosulfites des métaux

alcalins, présente encore quelques points obscurs qui réclament de nouvelles recherches.

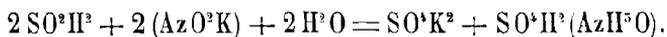
La solution de ces questions est rendue très difficile par l'extrême altérabilité de ces corps au contact de l'air, dont ils fixent presque instantanément l'oxygène.

L'acide acétique ne paraît pas déplacer l'acide hydrosulfureux. Ajouté jusqu'à réaction franchement acide à une solution d'hydrosulfite de soude, il ne colore pas la liqueur en jaune et celle-ci se conserve aussi longtemps à l'abri de l'air qu'avant l'addition de l'acide acétique.

L'acide oxalique, au contraire, provoque une coloration jaune-rougâtre, suivie au bout de très peu de temps d'un dépôt de soufre et d'un dégagement d'acide sulfureux :



L'acide hydrosulfureux réduit à froid l'azotate de potassium; il se forme, au bout d'un certain temps, un mélange de sulfate de potassium et de sulfate d'hydroxylamine :



On sait peu de chose sur les autres hydrosulfites. On ne peut guère espérer les former autrement que par double décomposition, lorsque l'hydrosulfite est peu ou point soluble, tel que le sel de baryum.

Les hydrosulfites alcalins obtenus par l'action du zinc ou d'autres métaux analogues (fer, magnésium, manganèse, etc.) sur les solutions des bisulfites alcalins, et notamment l'hydrosulfite de soude, ont reçu des applications assez importantes :

Dosage de l'oxygène dissous, de l'oxygène fixé à l'hémoglobine;

Réduction de l'indigo pour teinture et impression;

Blanchiment du coton, de la laine et de la soie;

Défécation des jus sucrés, etc.

Caractères analytiques. — Ces sels, dans lesquels on peut toujours retrouver le soufre par une oxydation à fond au moyen du chlore dissous ou de l'acide azotique, se distinguent de tous les autres sels oxygénés du soufre par leur action réductrice puissante, qui s'exerce à froid, et par la rapidité avec laquelle ils absorbent l'oxygène libre.

Les solutions de carmin d'indigo (sulfindigotate de soude) sont immédiatement décolorées à froid; le liquide jaune blenit de nouveau au contact de l'air.

Une solution ammoniacale de sulfate de cuivre est d'abord décolorée (formation d'oxyde cuivreux incolore en solution ammoniacale); puis,

par une addition nouvelle d'hydrosulfite, il se sépare un mélange de cuivre métallique, de sulfure et d'hydrure de cuivre.

Avec les sels d'argent on a un précipité d'argent mélangé de sulfure.

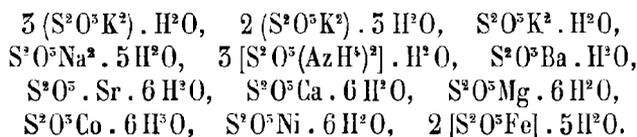
HYPOSULFITES, $S^2O^5M^2$.

Les hyposulfites ou thiosulfates peuvent être envisagés comme des sulfates dont un atome d'oxygène est remplacé par du soufre.

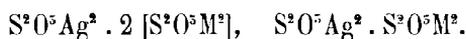
La plupart des hyposulfites sont solubles dans l'eau, mais insolubles dans l'alcool, qui les précipite de leurs solutions aqueuses : hyposulfites de potassium, d'ammonium, de sodium, de calcium, de strontium, de magnésium, de manganèse, de ferrosium, de cobalt, de nickel, de zinc, de cadmium.

Les hyposulfites de plomb, de mercure, de thallium, d'argent sont insolubles ; l'hyposulfite de baryum est peu soluble.

Beaucoup d'hyposulfites solubles peuvent être obtenus en cristaux souvent volumineux, contenant de l'eau de cristallisation :

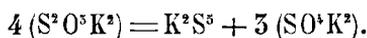


Les hyposulfites alcalins forment des sels doubles avec d'autres hyposulfites, notamment avec celui d'argent, qui donne deux séries :



Les sels de la première sont solubles ; ceux de la seconde sont peu ou point solubles.

Les hyposulfites alcalins de potassium et de sodium se transforment sous l'influence de la chaleur, au-dessus de 400° (400° pour le sel de soude, 430° pour le sel potassique), en un mélange de sulfate et de pentasulfure :

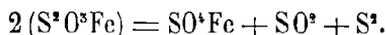


L'hyposulfite de baryum donne, par la calcination du soufre, du sulfure, du sulfate et du sulfite de baryum.

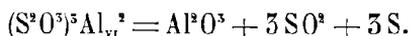
L'hyposulfite de magnésium calciné donne du soufre, de l'acide sulfureux et un résidu d'oxyde et de sulfate de magnésium.

Les solutions d'hyposulfite ferreux donnent, par la concentration à

chaud de l'acide sulfureux, du soufre et du sulfate ferreux :



Une solution d'hyposulfite d'aluminium se décompose par l'ébullition en soufre, acide sulfureux et alumine hydratée :



L'hyposulfite de nickel se résout par la chaleur en soufre, acide sulfureux, sulfure de nickel et sulfate de nickel :

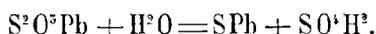


L'hyposulfite de zinc en solution concentrée se transforme peu à peu en sulfure et trithionate de zinc :



A une température plus élevée, il se forme du soufre, de l'acide sulfureux, du sulfure et du sulfate de zinc.

Les hyposulfites de cadmium, de plomb, de mercure et d'argent sont très instables et donnent facilement un sulfure métallique lorsqu'on les chauffe, même en solutions aqueuses :



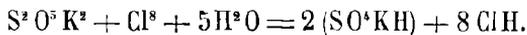
L'acide chlorhydrique décompose les hyposulfites avec mise en liberté de soufre et d'acide sulfureux :



L'iode les convertit en tétrathionates :

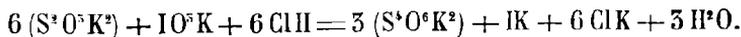


Le chlore et les hypochlorites en présence de l'eau les changent à froid en sulfates :



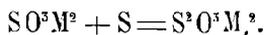
Le permanganate en solution alcaline conduit au même résultat (transformation en sulfate).

L'acide iodique ou un iodate en présence d'un acide fort transforme l'hyposulfite en tétrathionate :

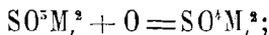


Préparation. — Les hyposulfites alcalins se préparent le plus facilement par addition de soufre à un sulfite neutre.

On fait bouillir la solution de ce dernier sel avec du soufre divisé :

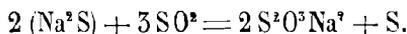


Cette réaction est comparable à celle qui transforme les sulfites en sulfates, par addition d'oxygène :



de là le nom de *thiosulfates* proposé pour les hyposulfites.

Lorsqu'on dirige de l'acide sulfureux gazeux dans une solution de sulfure alcalin, on forme de l'hyposulfite avec dépôt de soufre :

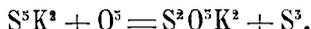


Avec un polysulfure la quantité de soufre précipité est plus notable.

Les hyposulfites alcalins et alcalino-terreux prennent aussi naissance par l'ébullition du soufre avec un hydrate alcalin ou alcalino-terreux :



Le liquide étant abandonné à l'air, le polysulfure s'oxyde et se convertit en hyposulfite et soufre :



Avec l'hydrate de chaux les phénomènes sont analogues, et c'est sur ces réactions que reposent les traitements et l'utilisation de certains résidus industriels, tels que la charrée de soude (sulfure de calcium) du procédé Leblanc et les résidus de l'épuration du gaz.

Les trithionates se convertissent en hyposulfites sous l'influence d'un sulfure alcalin :



Les tétrathionates, en s'unissant à une molécule de sulfure alcalin, se changent également en hyposulfites, avec dépôt de soufre :



Les pentathionates bouillis avec de la potasse donnent également de l'hyposulfite :



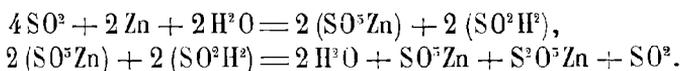
L'hyposulfite de baryum, qui est peu soluble, peut être facilement

préparé par double décomposition entre des solutions d'hyposulfite de soude et d'acétate de baryum; on facilite la séparation complète de l'hyposulfite de baryte par addition d'alcool; le sel est filtré et lavé à l'alcool.

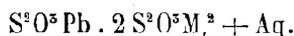
L'hyposulfite de strontiane, bien que beaucoup plus soluble, peut également être préparé par double décomposition entre des quantités équivalentes d'hyposulfite de soude et d'acétate de strontiane. Le mélange des deux solutions additionné d'alcool donne un dépôt d'aiguilles soyeuses.

Ce sel peut servir à préparer d'autres hyposulfites métalliques solubles (de zinc, de nickel, de cobalt, de manganèse de fer, etc.), par double décomposition avec un sulfate correspondant.

L'action de l'acide sulfureux dissous sur le zinc ou sur le fer fournit un mélange de sulfite et d'acide hydrosulfureux qui, en se décomposant peu à peu en soufre, acide sulfureux et eau, fournit le soufre nécessaire à la conversion d'une partie du sulfite ou hyposulfite :



L'hyposulfite de plomb, celui de thallium et celui d'argent étant insolubles, ou très peu solubles, peuvent être formés par double décomposition entre un sel soluble de plomb, de thallium ou d'argent (azotate, acétate) et un hyposulfite alcalin. Il convient de ne pas dépasser la dose théorique de ce dernier sel, à cause de la facilité avec laquelle il se forme des hyposulfites doubles solubles, tels que



Lorsqu'on fait agir de l'oxyde de cuivre, de l'oxyde de zinc et même de l'acétate de zinc sur un polysulfure alcalin, il se forme toujours un hyposulfite, un sulfate et même un hyposulfate à côté du sulfure métallique.

Données thermiques. — La chaleur de formation de l'acide hyposulfureux à partir des éléments est

(S ² . O ⁵ . H ² . Aq).	137,800
S ² . O ⁵ . K ² . Aq.	267,400

Chaleur de dissolution des hyposulfites anhydres séchés dans le vide.

S ² O ⁵ K ² . Aq.	— 4,98
S ² O ⁵ Na ² . Aq.	+ 1,5
SO ² Aq. S.	— 9,310
SO ² . S. Aq.	— 1,610
S ² . O ² . Aq.	+ 69,470

Caractères analytiques. — Sous l'influence de l'acide chlorhydrique, les hyposulfites donnent un dépôt de soufre et un dégagement d'acide sulfureux.

Un hyposulfite métallique quelconque peut toujours être converti en hyposulfite alcalin par un traitement avec une solution d'un carbonate alcalin. Le liquide, filtré pour séparer le carbonate métallique insoluble qui a pris naissance, est exactement neutralisé par l'acide acétique ou l'acide chlorhydrique dilué. Il offrira alors les caractères propres aux hyposulfites alcalins : décoloration d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium; utilisation immédiate du chlore libre en dissolution, avec production d'un sulfate; dissolution du chlorure d'argent précipité et humide; formation de sulfure de plomb noir par ébullition avec de l'acétate de plomb; dégagement d'acide sulfureux et dépôt de soufre par addition d'un excès d'acide chlorhydrique.

HYPOSULFATES OU DITHIONATES, $S^2O^6M^2$.

Ils correspondent à un acide relativement stable, l'acide dithionique ou hyposulfurique :



Les dithionates sont tous solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Ils cristallisent pour la plupart avec de l'eau de cristallisation.

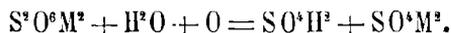
$S^2O^6K^2$ (anhydre); $S^2O^6Na^2 \cdot 2H^2O$; $S^2O^6Li^2 \cdot 2H^2O$; $S^2O^6(AzH^2)^2 \cdot H^2O$;
 $S^2O^6Ag^2 \cdot 2H^2O$ (isomorphe avec le sel de soude); $S^2O^6Ba \cdot 2H^2O$
 et $S^2O^6Ba \cdot 4H^2O$; $S^2O^6Sr \cdot H^2O$; $S^2O^6Ca \cdot 4H^2O$; $S^2O^6Pb \cdot 4H^2O$
 (isomorphe avec le sel de chaux); $S^2O^6Mg \cdot 6H^2O$; $S^2O^6Cu \cdot 4H^2O$;
 $S^2O^6 \cdot Mn \cdot 3H^2O$; $S^2O^6Fe \cdot 5H^2O$; $S^2O^6Co \cdot 6H^2O$; $S^2O^6Ni \cdot 6H^2O$.

Sous l'influence de la chaleur ils se décomposent en acide sulfureux et sulfate, sans dépôt de soufre :



Pour certains d'entre eux cette décomposition s'effectue déjà à 100°. Sous l'influence des acides forts, à chaud, l'acide hyposulfurique mis en liberté se dédouble aussi très facilement en acide sulfureux et acide sulfurique.

Le permanganate de potasse les convertit en sulfates :



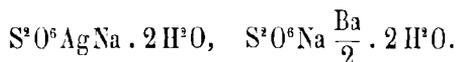
L'hyposulfate de sodium donne avec le perchlore de phosphore la

réaction suivante :



Les dithionates se comportent donc comme des produits d'addition de SO^2 à SO^4M^2 .

Il n'existe pas de dithionates acides $\text{S}^2\text{O}^6\text{MH}$; par contre, on a obtenu des sels doubles :



Les cristaux d'hyposulfates de potassium, de plomb, de strontiane et de chaux sont doués du pouvoir rotatoire. Les lois sont les mêmes que pour le quartz : c'est-à-dire que la déviation est proportionnelle à l'épaisseur du cristal traversé par la lumière. Pour un même sel, la déviation est tantôt à droite, tantôt à gauche. Quel que soit le sens, elle est la même en valeur absolue pour une même épaisseur. Les solutions sont inactives.

Le pouvoir rotatoire du quartz étant pris égal à 100, celui de l'hyposulfate de potasse est représenté par 40, celui de l'hyposulfate de plomb par 24, celui de l'hyposulfate de strontiane par 8 (Pape, Bichat). Dans le cas de l'hyposulfate de potasse, le cristal doit être observé sous une épaisseur de 1 centimètre pour que la croix noire qui traverse les anneaux n'aille pas jusqu'au centre. Les cristaux de ces divers hyposulfates actifs appartiennent au système hexagonal, même ceux de l'hyposulfate de potasse, sel anhydre que Ramelsberg et Gmelin considéraient comme appartenant au système à deux axes.

M. Bichat a observé que, conformément à la théorie générale de M. Pasteur, les cristaux actifs d'hyposulfates de potasse et de plomb sont hémihédres et que le sens de l'hémihédrie est intimement lié au sens du pouvoir rotatoire. Les cristaux d'hyposulfate de strontiane et de chaux sont toujours trop minces pour permettre d'y reconnaître les faces hémihédriques.

Préparation. — La base de toutes les préparations est l'hyposulfate de baryte, que l'on forme de la façon suivante :

On dirige dans de l'eau, tenant en suspension du bioxyde de manganèse finement pulvérisé, un courant d'acide sulfureux, en ayant soin de refroidir la liqueur. Il se forme un mélange d'hyposulfate et de sulfate de manganèse solubles :



Le dernier sel se trouve dans le liquide en proportion d'autant plus

grande que la température s'est élevée davantage. Si l'on ajoute à la solution des sels de manganèse un excès de baryte hydratée, on précipite à l'état insoluble du sulfate de baryte et de l'hydrate manganeux, tandis que l'hyposulfate barytique reste dissous avec l'excès de baryte, que l'on précipite par l'acide carbonique. Le liquide filtré et concentré donne des cristaux d'hyposulfate barytique. En remplaçant l'hydrate barytique par de la strontiane ou de la chaux, on obtient les hyposulfates de strontiane et de chaux.

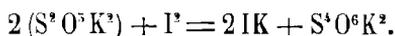
La plupart des autres hyposulfates sont préparés par double décomposition entre l'hyposulfate barytique ou celui de strontiane et un sulfate correspondant ou un carbonate alcalin soluble : hyposulfates de K, Na, Li, Am, Mg, Al, Fe, Tl, Co, Ni, Zn, Cd.

On peut aussi dissoudre certains carbonates ou certains oxydes dans une solution d'acide hyposulfurique, obtenue en précipitant par une quantité strictement équivalente d'acide sulfurique une solution d'hyposulfate de baryte.

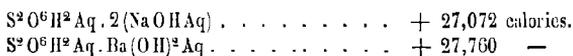
On a récemment démontré que, par l'action d'une solution étendue d'iode dans l'iodure de potassium sur une solution étendue de sulfite de soude, il se produit de l'hyposulfate, en même temps que du sulfate :



Cette réaction est parallèle à celle qui donne le tétrathionate avec l'iode et un hyposulfite :



Données thermiques. — Comme pour l'acide sulfurique et l'acide sulfureux, la chaleur de neutralisation croît proportionnellement à la quantité d'acide jusqu'à concurrence de 1 molécule d'acide pour 2 molécules d'hydrate sodique :



Chaleurs de dissolution des principaux dithionates.

1 molécule de sel pour 400 molécules d'eau.					
$\text{S}^{\text{O}^6}\text{K}^2$. 500	moléc. eau.	— 15,010	$(\text{S}^{\text{O}^6}\text{Pb}4\text{H}^2\text{O})$. 400	moléc. eau.	— 8,540
$\text{S}^{\text{O}^6}\text{Na}^2$. 400	—	— 5,370	$(\text{S}^{\text{O}^6}\text{Cu}5\text{H}^2\text{O})$. 400	—	— 4,870
$(\text{S}^{\text{O}^6}\text{Na}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O})$. 400	—	— 11,650	$(\text{S}^{\text{O}^6}\text{Mg}6\text{H}^2\text{O})$. 400	—	— 2,960
$(\text{S}^{\text{O}^6}\text{Ag}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O})$. 400	—	— 10,560	$(\text{S}^{\text{O}^6}\text{Mn}6\text{H}^2\text{O})$. 400	—	— 1,950
$(\text{S}^{\text{O}^6}\text{Ba}2\text{H}^2\text{O})$. 400	—	— 6,950	$(\text{S}^{\text{O}^6}\text{Zn}6\text{H}^2\text{O})$. 400	—	— 2,240
$(\text{S}^{\text{O}^6}\text{Sr}4\text{H}^2\text{O})$. 400	—	— 9,250	$(\text{S}^{\text{O}^6}\text{Ni}6\text{H}^2\text{O})$. 400	—	— 2,420
$(\text{S}^{\text{O}^6}\text{Ca}4\text{H}^2\text{O})$. 400	—	— 7,970.			

(Thomsen.)

Chaleur de formation de l'acide dithionique à partir des éléments.

$(S^2.O^6.H^2.Aq)$	+ 279,450	calories (Thomsen.)
$2SO^2.O.Aq$	+ 68,950	—
$2(SO^2Aq).O$	+ 53,550	—
$SO^5Aq.SO^2Aq = S^2O^5Aq$	— 10,080	—
$S^2.O^5.Aq$	+ 211,090	—

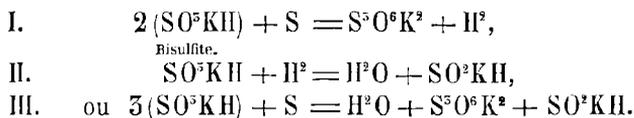
Caractères analytiques. — Les hyposulfates étant généralement solubles, on ne peut guère les caractériser que par les produits de leur décomposition sous l'influence de la chaleur (acide sulfureux et sulfate), ou sous l'influence des acides à chaud (acide sulfureux et acide sulfurique).

Ces décompositions ont lieu sans mise en liberté de soufre. Le permanganate les convertit nettement en sulfates. Chauffés sur du charbon avec du carbonate de soude, dans la flamme réductrice, ils donnent, comme tous les composés du soufre, une masse brune hépatique offrant les réactions des sulfures alcalins.

HYPOSULFATES MONOSULFURÉS OU TRITHIONATES, $S^5O^6M^2$.

En fait de trithionates, on ne connaît guère que le sel de potassium et celui de baryum. Le trithionate de potasse a été découvert par Langlois dans les conditions suivantes : Une solution concentrée de carbonate de potasse est saturée par le gaz sulfureux jusqu'à ce qu'elle présente une forte odeur de ce gaz. Elle renferme à ce moment du métrasulfite $S^2O^3K^2$. La solution est mise en digestion prolongée avec de la fleur de soufre, à une température de 50 à 60°. Le liquide se colore d'abord en jaune, puis se décolore complètement. La solution filtrée à chaud dépose des cristaux de trithionate anhydre, sous forme de petits prismes à 4 pans, que l'on purifie et débarrasse du soufre mélangé et d'un peu de sulfate formé par une réaction secondaire en les redissolvant dans la moindre quantité nécessaire d'eau chaude, filtrant et laissant cristalliser.

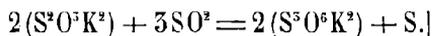
La théorie de cette réaction n'est pas encore très bien fixée. Peut-être la formation momentanée d'hydrosulfite rendrait-elle compte de ce qui se passe. On aurait :



L'hydrosulfite en absorbant l'oxygène de l'air reproduirait du bisulfite

qui réagirait sur une nouvelle dose de soufre, et ainsi de suite jusqu'à épuisement.

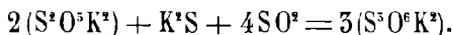
M. Plessy a obtenu le trithionate de potasse par l'action de l'acide sulfureux sur une solution d'hyposulfite de potasse :



On commence par préparer une solution très concentrée d'hyposulfite de potassium en ajoutant des quantités croissantes de ce sel à de l'eau mélangée de 1/8 d'alcool, jusqu'à ce que l'alcool commence à se séparer. La liqueur maintenue à 25 ou 30° est traitée par un courant d'acide sulfureux ; de temps en temps on ajoute de l'hyposulfite. Lorsque la solution a pris une teinte jaune et conserve l'odeur de l'acide sulfureux, on l'abandonne à elle-même. Elle dépose d'abondants cristaux ; en même temps elle se décolore et perd son odeur sulfureuse. On introduit dans l'eau mère une nouvelle quantité d'hyposulfite et l'on traite de nouveau par l'acide sulfureux, ce qui fournit un nouveau dépôt de cristaux de trithionate. Les cristaux sont redissous dans de l'eau à 60-70° ; la solution est filtrée, additionnée de 1/8 de son volume d'alcool et conservée jusqu'à cristallisation.

Lorsqu'on mélange des solutions concentrées d'hyposulfite et de bisulfite de potassium, il se dépose également des cristaux de trithionate.

Chancel et Diacon préparent le trithionate de potasse en transformant 2 parties de potasse en bisulfite au moyen de l'acide sulfureux, et 1 partie de potasse en monosulfure SK^2 . La première solution est rapidement mélangée à la seconde et le tout est agité pendant quelque temps. Le liquide s'échauffe ; on y dirige un courant d'acide sulfureux jusqu'à saturation. Au bout d'un certain temps, il se dépose du trithionate :



En remplaçant dans ces expériences les sels de potassium (bisulfite, hyposulfite, sulfure) par les sels correspondants de sodium et en procédant de la même façon, on n'obtient pas de trithionate de sodium.

Ce résultat ne peut s'expliquer que par la grande solubilité du sel sodique.

D'après Langlois et Rathke, le trithionate de potasse ne préexisterait pas dans la solution mère d'où il se dépose pour la première fois et ne prendrait naissance qu'au moment de la cristallisation. Ces solutions mères, en effet, ne se comportent pas de la même manière que les solutions obtenues avec des cristaux de trithionate de potasse. Les

premières sont sensiblement moins stables. Pour préparer l'acide trithionique, on décompose par une quantité convenable d'acide hydrofluosilicique le trithionate de potasse. Le liquide filtré est neutralisé par la baryte et filtré à nouveau pour séparer le fluosilicate de baryum. L'excès de baryte est enlevé par l'acide carbonique. On a ainsi une solution de trithionate de baryte qui, additionnée d'un grand excès d'alcool, laisse déposer des cristaux en lamelles brillantes $S^5O^6Ba \cdot 2H^2O$.

Les solutions de trithionate de potasse, portées à une température supérieure à 60° , se décomposent en donnant du soufre, de l'acide sulfureux et un sulfate :



Le sel se détruit dans le même sens vers 125° .

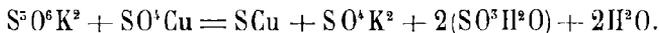
Les solutions d'hyposulfate monosulfuré de baryte sont encore moins stables et déposent facilement, pendant la concentration, du sulfate de baryte et du soufre.

L'acide sulfurique concentré agit énergiquement sur le trithionate de potasse, en dégagant de l'acide sulfureux avec production de soufre libre.

Le chlore oxyde l'hyposulfate monosulfuré en solution aqueuse étendue et le convertit en sulfate et acide sulfurique :



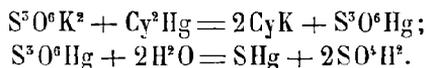
En chauffant une solution d'hyposulfate monosulfuré de potasse additionnée d'un excès de sulfate de cuivre, on obtient en peu de temps une décomposition complète, avec précipitation de sulfure de cuivre et formation d'acide sulfurique :



Une solution de nitrate mercureux versée dans une solution de trithionate donne immédiatement lieu à un précipité noir de sulfure de mercure. Cette réaction est caractéristique.

Avec le nitrate d'argent on a un précipité blanc, devenant très rapidement noir.

Le cyanure mercurique donne un précipité jaune, qui noircit au bout de quelques jours à la température ordinaire et en quelques instants à chaud; on a



Par ébullition avec une solution de potasse ou de soude caustiques,

Il faut éviter une trop forte élévation de température, qui provoquerait le dédoublement en soufre et trithionate :



A cet effet, on ajoute peu à peu l'iode à une solution concentrée d'hyposulfite potassique, maintenue froide, exempte de sulfate et de carbonate, jusqu'à coloration persistante en jaune. Le tétrathionate formé se sépare presque complètement pendant l'opération. On élimine l'iodure de potassium au moyen de l'alcool absolu. Le sel est dissous dans l'eau chaude, la solution est filtrée. On ajoute de l'alcool jusqu'à ce qu'il commence à se produire un trouble persistant. Le tétrathionate se dépose en gros cristaux, tandis que le trithionate formé reste dans la liqueur.

Le tétrathionate de soude se prépare comme celui de potasse (iode et hyposulfite de soude, 2 parties d'hyposulfite cristallisé pour 1 partie d'iode), mais il exige pour être séparé de la solution aqueuse une plus forte proportion d'alcool.

Le tétrathionate de plomb peut être obtenu par l'action de l'iode sur une bouillie aqueuse d'hyposulfite de plomb précipité. Il convient de laisser plusieurs jours en contact l'hyposulfite et l'iode, en raison de l'insolubilité du premier sel et de remuer fréquemment le mélange. Pour l'hyposulfite de plomb obtenu en précipitant par l'acétate de plomb 2 parties d'hyposulfite de soude cristallisé, on emploie 1 partie d'iode. On filtre la liqueur contenant le tétrathionate plombique dissous, pour éliminer l'iodure de plomb. Le tétrathionate de plomb se prête, comme celui de baryte, à l'obtention d'autres tétrathionates.

Tous les tétrathionates connus sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et précipitables par cet agent de leurs solutions aqueuses. Il est difficile de concentrer celles-ci, surtout par la chaleur, sans faire éprouver de décomposition au sel.

Les tétrathionates à base forte se scindent en soufre et trithionates ou dithionates.

Si l'on chauffe une solution d'un tétrathionaté additionné d'acide sulfurique avec un excès de sulfate de cuivre, on obtient du sulfure de cuivre, mais seulement après une ébullition prolongée.

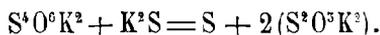
Les tétrathionates non acidulés ne fournissent pas de sulfure de cuivre.

Le nitrate mercurieux précipite en jaune les solutions tétrathioniques : le précipité noircit lentement sous l'influence de l'ébullition. Ce caractère distingue les tétrathionates des trithionates, qui précipitent immédiatement en noir.

Bouillis avec une solution de potasse caustique, ils se convertissent en sulfites et hyposulfites :



Les sulfures alcalins précipitent du soufre avec formation d'hyposulfite :



Les agents oxydants convertissent les tétrathionates en sulfates.

La chaleur le décompose en soufre, acide sulfureux et sulfate ou en sulfure métallique, soufre et acide sulfurique.

Pour obtenir les tétrathionates cristallisés, vu l'impossibilité de concentrer leurs solutions sans amener une décomposition partielle, on procède de la façon suivante :

Le tétrathionate de plomb est décomposé par une quantité équivalente d'acide sulfurique étendu. Le liquide filtré (solution d'acide tétrathionique) est titré, et on ajoute à ce liquide une solution équivalente d'un acétate métallique, puis de l'alcool; le tétrathionate se dépose en cristaux.

Données thermiques. — D'après M. Thomsen, on a

$S^4.O^6.H^2O.Aq.$	+	192,430	calories.
$2SO^2.O.S^2.H^2O.Aq.$	+	50,270	—
$2SO^2Aq.O.S^2$	+	34,870	—
$2S^2O^5H^2Aq.O$	+	53,490	—
$2SO^2.S^2.K^2.O^2$	+	255,050	—

Caractères analytiques. — Calcination : dégagement de soufre, d'acide sulfureux, résidu de sulfate.

Calcination avec du carbonate de soude, dans la flamme réductrice, sur le charbon : masse hépathique brune.

Action à chaud de l'acide chlorhydrique dissous : dépôt de soufre, dégagement d'acide sulfureux et apparition de sulfate dans le liquide.

Nitrate mercureux : précipité jaune, devenant noir par l'ébullition.

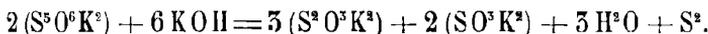
PENTATHIONATES OU HYPOSULFATES TRISULFURÉS, $S^5O^8M_2$.

L'existence de l'acide pentathionique et des pentathionates a été contestée il y a quelques années (voir tome II) par M. Spring. La question a été reprise depuis par divers expérimentateurs (Kessler, Takametser et Smith, Curtius, Stringl et Morawsky, Lewes, Shaw), qui ont démontré l'inexactitude des conclusions de Spring et établi nettement l'existence de cet acide et de ses sels.

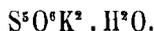
L'acide pentathionique est instable et donne des produits de décomposition variant avec les conditions de l'expérience.

A froid et sous l'influence des hydrates alcalins ou alcalino-terreux ou des carbonates de ces métaux, il se scinde en soufre et tétrathionate, tandis qu'à chaud il donne du soufre et un trithionate.

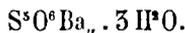
Un excès de potasse le dédouble à froid en soufre, sulfite et hyposulfite :



Lorsqu'on concentre une solution de pentathionate de potasse, obtenue en neutralisant par le carbonate de potasse la solution résultant de l'action réciproque de l'acide sulfureux et de l'hydrogène sulfuré en présence de l'eau, il se dépose d'abord du tétrathionate, puis en second lieu des cristaux orthorhombiques incolores et transparents, dont la composition répond à la formule



On a aussi pu préparer et isoler, sous forme de cristaux, un pentathionate de baryum,



Ce sont les deux seuls pentathionates connus jusqu'à présent.

La chaleur de formation de l'acide pentathionique calculée par Thomsen serait



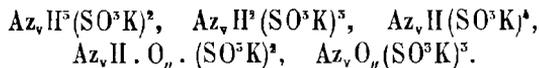
Quant aux caractères analytiques, ils sont ceux des acides de la série thionique en lesquels ils se transforment si aisément, surtout des tétrathionates. Le cinquième atome de soufre est si faiblement combiné, qu'il suffit de précipiter une solution concentrée d'acide pentathionique (densité = 1,5) par une solution alcoolique d'acétate de potasse pour obtenir un mélange de soufre et de tétrathionate.

SELS SULFOAZOTÉS.

Ces composés remarquables, découverts par M. Fremy, ont été récemment étudiés par Claus et Koch.

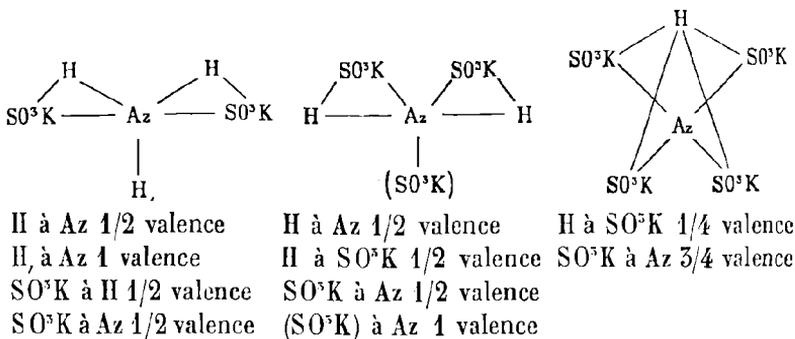
Claus les rattache à l'azote pentavalent, c'est-à-dire au type AzX^5 , dans lequel un ou plusieurs atomes X seraient représentés par un ou plusieurs groupes monovalents SO^3M , les autres atomes X étant représentés par H ou OH ou O_n .

On aurait ainsi :

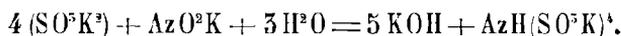


Quelques-uns de ces corps se rapporteraient au type $\text{Az}_m \text{X}^5$, comme, par exemple. $\text{Az}_m \text{H} \cdot \text{OH} \cdot (\text{SO}^3\text{K})$.

Dans la théorie du fractionnement des valences, on rendrait tout aussi bien compte de l'existence de semblables corps tout en conservant à l'azote son caractère trivalent, comme le montrent les figures ci-dessous :



Le type $\text{AzH}(\text{SO}^3\text{K})^4$ prend naissance par l'action de l'azotite de potassium sur le sulfite neutre de potassium :



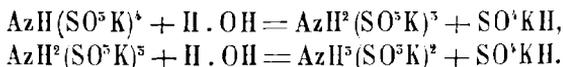
On dissout 100 grammes de potasse dans 200 à 250 grammes d'eau, on sature par l'acide sulfureux et on ajoute 25 grammes d'azotite de potasse dissous dans 100 grammes d'eau. Les cristaux qui se forment au bout de quelques minutes doivent être séparés de leur eau mère.

Ils ont pour formule $\text{AzH}(\text{SO}^3\text{K})^4 \cdot 3 \text{H}^2\text{O}$.

Ils sont très altérables, même à l'état sec, plus facilement en présence de l'eau; sous l'influence des acides, le sel dissous se change en sulfate acide de potassium et d'ammonium avec dégagement d'acide sulfureux.

La réaction est assez complexe et s'explique par une série de transformations :

1° Par voie d'hydratation provoquée par l'influence des acides dilués ou des alcalis, il y aurait d'abord substitution de H, puis de H² à SO³K et à 2 (SO³K) et formation du terme $\text{AzH}^2 (\text{SO}^3\text{K})^2$:



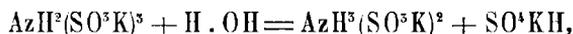
Le composé $AzH^5(SO^5K)^2$ est beaucoup plus stable et sa décomposition par les acides serait accompagnée de production d'acide sulfureux, d'ammoniaque et de sulfate :



Le second type $AzH^2(SO^5K)^5$ s'obtient facilement en opérant comme ci-dessus ; seulement, au lieu de séparer la première cristallisation de $AzH(SO^5K)^4 \cdot 3H^2O$, on chauffe au bain-marie pour redissoudre les cristaux formés d'abord. Par refroidissement, il se dépose des aiguilles insolubles dans l'eau froide, solubles à chaud sans décomposition dans les lessives alcalines et répondant à la formule $AzH^2(SO^5K)^5 \cdot 2H^2O$.

L'acide sulfurique et l'acide azotique le dissolvent avec production de sulfates d'ammonium et de potassium.

Bouilli avec de l'eau pure ou acidulée, le sel du second type fixe H^2O et se change en sel du troisième type :



qui se dépose par refroidissement en prismes anhydres à 6 pans. Ce dernier corps ne commence à se décomposer que vers 200° , en donnant $SO^4K^2 + SO^2 + AzH^3$. Les acides concentrés froids ne l'attaquent que lentement.

La solution aqueuse du sel $AzH^2(SO^5K)^5$ précipite en blanc par le sous-acétate de plomb.

À côté de ces combinaisons, on en a obtenu d'autres, dans lesquelles il entre de l'oxygène et que l'on peut envisager comme les produits d'une réduction moins avancée de l'acide nitreux que celle qui conduit aux sels précédents.

Les principaux types de cet ordre correspondent aux formules :

- | | |
|-----|-----------------------------------|
| (1) | $AzOH(SO^5K)^2 \cdot 2H^2O,$ |
| (2) | $AzH(SO^5K)^4 \cdot AzO^2K,$ |
| (3) | $Az^2O^2 \cdot (SO^5K)^4,$ |
| (4) | $AzO \cdot (SO^5K)^5 \cdot H^2O.$ |

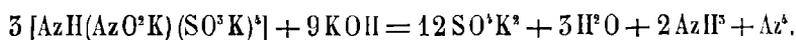
Le premier composé se présente sous la forme d'octaèdres allongés, durs, brillants, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau tiède. La solution se décompose vers 60° .

Les cristaux eux-mêmes sont très instables et ne se conservent pas plus de 2 à 3 heures. La présence d'un alcali augmente leur stabilité, tandis que les acides même très étendus provoquent une décomposition immédiate. Les cristaux se détruisent brusquement entre 80 et 90° , avec

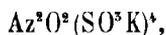
émission de vapeurs acides. Chauffés avec un alcali, ils dégagent le tiers de leur azote sous forme d'ammoniaque, le reste à l'état d'azote :



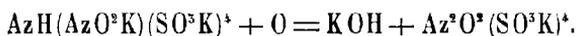
Le second composé cristallise anhydre en lames rhombiques. Il est plus stable et supporte une température de 120°. Il s'altère peu à peu en devenant acide. L'eau bouillante le dissout sans décomposition en prenant une réaction acide ; au-dessus de 150° ou sous l'influence des acides concentrés, il dégage du bioxyde d'azote. Distillé avec la chaux sodée, il dégage le tiers de son azote à l'état d'ammoniaque :



La solution aqueuse du sel n° 2, traitée par le bioxyde de plomb ou l'oxyde d'argent à une température modérée de 40 à 50°, se colore en bleu intense, en donnant le sel n° 3,



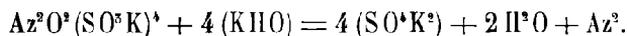
et de l'hydrate de potasse



Ce nouveau sel se sépare anhydre en aiguilles d'un jaune intense.

Il est très instable et se décompose souvent spontanément, avec production d'un gaz contenant du bioxyde d'azote.

La chaleur le détruit aisément. Chauffé avec de la chaux sodée, il donne

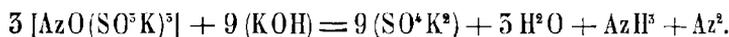


Contrairement à ce que l'on pouvait prévoir, le sixième de cet azote se dégage à l'état d'ammoniaque.

Le composé $\text{Az}^2\text{O}^2(\text{SO}^3\text{K})^4$, lorsqu'il se décompose en présence de l'eau, engendre un nouveau produit, d'après l'équation



Le sel sulfoxyazoté $\text{AzO}(\text{SO}^3\text{K})^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ cristallise en lames incolores, brillantes ; il est stable en solution, même à 100°. Chauffé avec un hydrate alcalin, il perd le tiers de son azote sous forme d'ammoniaque :



Le premier sel $[\text{AzOH}(\text{SO}^3\text{K})^2 \cdot 2 \text{H}^2\text{O}]$ se prépare en dirigeant un

courant d'acide sulfureux à travers une solution d'azotite de potasse. La liqueur s'échauffe et jaunit. Par refroidissement il se sépare un magma cristallin qui est un mélange du sel $AzH^2(SO^3K)^2$ insoluble à froid et du sel $AzOH(SO^3K)^2 \cdot 2H^2O$ un peu soluble à froid.

Pour préparer le sel n° 2 $Az^2HOK(SO^3K)^4$ ou $AzH(AzO^3K)(SO^3K)^4$, on dissout dans l'eau bouillante le magma cristallin qui sert à la préparation du sel précédent; après une ébullition de quelques minutes, on filtre et on laisse refroidir.

Par une réduction plus avancée, ces sels oxygénés se transforment en sels de la première classe, non oxygénés.

SULFHYDRATES.

Nous donnons le nom général de *sulfhydrates* aux combinaisons salines résultant de la substitution d'un métal à l'hydrogène basique de l'acide sulfhydrique SH^2 .

La première question qui se pose est donc celle de la basicité de l'acide sulfhydrique, qui dans sa molécule renferme 2 atomes d'hydrogène.

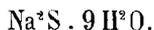
Ces 2 atomes d'hydrogène sont-ils tous deux basiques, ce qui conduit à écrire l'acide sulfhydrique sous la forme $S \begin{matrix} < \\ H \\ H \end{matrix}$, ou l'un d'eux seul est-il basique, auquel cas on devrait le représenter par $HS-H$.

Les faits d'ordre chimique connus depuis longtemps conduisaient à la première conclusion.

Si l'on sature jusqu'à refus une solution d'hydrate de soude $NaOH$ par un courant d'acide sulfhydrique, celle-ci absorbe pour 1 molécule d'hydrate alcalin 1 molécule d'acide sulfhydrique :



Vient-on ensuite à ajouter à la solution ainsi obtenue une quantité de soude caustique égale à celle déjà employée, il se sépare, si la solution est assez concentrée, des cristaux volumineux et transparents dont la composition est représentée par la formule



On aurait donc dans la seconde phase de l'opération



D'après cela, l'acide sulfhydrique devrait être considéré comme bibasique.

L'étude thermique des phénomènes de neutralisation de l'acide sulfhydrique par la soude, la baryte hydratée, l'ammoniaque conduit au contraire à une conséquence inverse et démontre nettement que l'acide sulfhydrique est monobasique et doit être écrit sous la forme $H \cdot SH$.

Voici, d'après M. Thomsen, les données sur lesquelles repose cette conclusion :

$$\begin{aligned} SH^2 \cdot Aq &= 4,754 \text{ calories,} \\ 2 NaOHAq \cdot SH^2 &= 12,556, \\ 2 NaOHAq \cdot SH^2 Aq &= 12,556 - 4,754 = 7,802. \end{aligned}$$

L'effet thermique n'est pas épuisé par la réaction de 1 molécule de SH^2 sur 2 molécules de $NaOH$; il continue à augmenter proportionnellement à la dose de l'acide jusqu'à ce que l'on ait fait intervenir $2SH^2$ pour $2NaOH$.

On a en effet

$$NaSHAq \cdot NaOHAq = 0,064 \text{ calories;}$$

or

$$(NaOHAq \cdot SH^2 Aq) + (NaSHAq \cdot NaOHAq) = (2 NaOHAq \cdot SH^2 Aq),$$

d'où

$$(NaOHAq \cdot SH^2 Aq) = 7,738 \text{ calories,}$$

nombre qui est très voisin de 7,802 calories dégagées par la réaction de $SH^2 Aq$ sur $2 NaOHAq$.

On est ainsi amené à conclure qu'une solution aqueuse d'acide sulfhydrique ne sature qu'une molécule d'hydrate de soude.

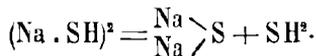
L'acide sulfhydrique est donc monobasique et représenté par la formule $H \cdot SH$.

Nous avons vu qu'avec les acides bibasiques $H^2 \cdot SiFl^6$ (hydrofluorhydrique) et $H^2 \cdot PtCl^6$ (chloroplatinique) les phénomènes thermiques sont tout différents. Les 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par un métal équivalent, avec des phénomènes thermiques de même grandeur.

La contradiction apparente entre les données chimiques et les données thermiques s'explique tout naturellement :

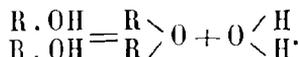
En solution on ne peut avoir que le sel $S HNa$.

Lorsqu'il se sépare du monosulfure de sodium cristallisé, 2 molécules $S HNa$ réagissent l'une sur l'autre pour donner SH^2 et $S Na^2$,



Le phénomène est comparable à la transformation de l'alcool en oxyde

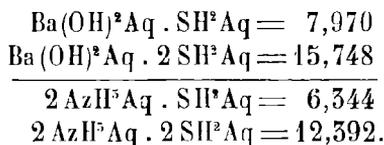
d'éthyle :



Si l'on envisage l'acide sulfhydrique comme monobasique, la non-existence du monosulfure de sodium en solution aqueuse serait la conséquence d'une double décomposition entre le sel et l'eau :



Les phénomènes thermiques qui accompagnent l'action de l'hydrogène sulfuré sur la baryte hydratée et sur l'ammoniaque caustique conduisent aux mêmes résultats que ceux constatés avec la soude :



Remarquons en outre que les différences entre les chaleurs de neutralisation de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfhydrique sont constantes, quelle que soit la base employée : 12,032 pour la baryte, 12,004 pour la soude, 12,150 pour l'ammoniaque.

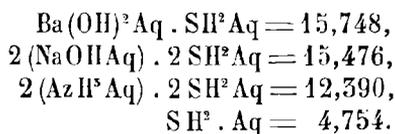
En résumé, lorsqu'on sature 2 équivalents de soude, de baryte, d'ammoniaque pour l'hydrogène sulfuré dissous, la chaleur de neutralisation augmente proportionnellement avec la quantité d'acide, jusqu'à concurrence de 2 molécules d'acide.

La chaleur de neutralisation diffère en moyenne de 12,060 calories de celle fournie par 2 molécules d'acide chlorhydrique pour 2 équivalents de base.

En solution aqueuse l'acide sulfhydrique se comporte comme un acide monobasique $\text{H} \cdot \text{SH}$.

La solution aqueuse des sulfures alcalins n'est qu'un mélange de $\text{M} \cdot \text{SH}$ et de $\text{M} \cdot \text{OH}$.

La chaleur de dissolution de l'acide sulfhydrique est faible : l'acide sulfhydrique est comparable à l'eau $\text{H} \cdot \text{OH}$; les sulfhydrates $\text{M} \cdot \text{SH}$ sont comparables aux oxhydrates ou hydrates $\text{M} \cdot \text{OH}$:



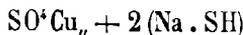
En conséquence de ce que nous venons de constater, nous n'envisa-

gerons comme sels ou sulfhydrates que les composés du type M,SH .

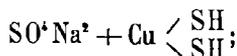
Les composés M_2S ou M_nS seront envisagés à part sous le nom de sulfures comparables aux oxydes anhydres.

On ne connaît que les sulfhydrates des métaux alcalins ou alcalino-terreux, qui sont solubles dans l'eau.

Les autres sulfhydrates métalliques que l'on pourrait obtenir par double décomposition, en raison de leur insolubilité, n'existent pas; ils se scindent aussitôt en sulfures et hydrogène sulfuré. Ainsi,



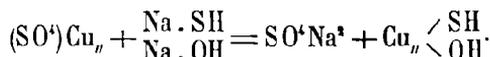
pourrait donner



en réalité on obtient CuS , par suite de la mise en liberté de SH^2 , ou plutôt on voit se précipiter un hydrate $CuS \cdot H^2O$, que l'on peut écrire

sous la forme $Cu_n \begin{matrix} < SH \\ < OH \end{matrix}$.

Un sulfure alcalin Na^2S dissous étant un mélange de $Na \cdot SH$ et de $Na \cdot OH$, l'action d'un sulfure alcalin dissous sur un sulfate tel que celui de cuivre peut se formuler ainsi :



Ces hydrates de sulfures peuvent donc être envisagés comme le résultat de la substitution du groupe $HO \cdot Cu$ monovalent à H basique de SH^2 et, à ce point de vue, ils rentrent dans la catégorie des sulfhydrates, ou plutôt on doit les envisager comme des composés mixtes, à la fois sulfhydrates et oxyhydrates. Leur existence n'est possible qu'avec les métaux bi- ou polyvalents.

Le sulfhydrate de potassium se forme en solution lorsqu'on sursature par l'hydrogène sulfuré une lessive de potasse caustique :



Le liquide étant concentré à consistance sirupeuse dans un courant d'hydrogène, on obtient par refroidissement de gros cristaux hydratés. Pour préparer le même sel à l'état anhydre, on dirige un courant d'hydrogène sulfuré sur du carbonate de potasse sec chauffé au rouge sombre; il se dégage de l'eau et de l'acide carbonique :

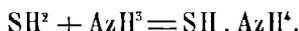


Le produit fondu paraît noir, mais il se solidifie en une masse incolore déliquescente.

Le sulphydrate de sodium n'est guère connu qu'en solution et s'obtient par l'action de SH^2 sur NaOH dissous.

Les sulfures alcalins $\text{M} \cdot \text{SM}$ obtenus par réduction d'un sulfate au moyen du charbon ou de l'hydrogène au rouge fournissent, lorsqu'on les dissout dans l'eau, un mélange de sulphydrate et d'hydrate; il en est de même pour les sulfures alcalino-terreux (baryum, strontium, calcium).

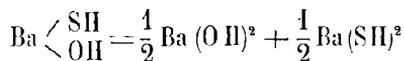
Le sulphydrate ammonique se prépare anhydre par la combinaison directe du gaz ammoniac avec l'hydrogène sulfuré, combinaison qui s'effectue à volumes égaux :



Le composé ainsi formé se condense en lamelles incolores très volatiles.

Lorsqu'on chauffe une solution aqueuse du même sulphydrate obtenue par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution d'ammoniaque, il se condense contre les parois froides de l'appareil distillatoire des cristaux de sulphydrate d'ammonium $\text{AzH}^4 \cdot \text{SH}$.

Le sulphydrate de baryum $\frac{\text{Ba}}{2} \cdot \text{SH}$ ou $\text{Ba} \cdot \frac{\text{SH}}{\text{SH}}$ prend naissance en même temps que l'hydrate barytique lorsqu'on traite par l'eau le sulfure anhydre produit par la réduction du sulfate de baryte. L'hydrate de baryte, beaucoup moins soluble, se sépare partiellement par refroidissement de la liqueur, tandis que le sulphydrate reste dissous; on a obtenu dans les mêmes conditions des cristaux grenus qui répondent à la formule



et appartiennent au type mixte oxysulphydrate.

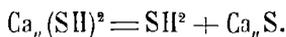
En concentrant à l'abri de l'air l'eau mère d'où se sont déposés les cristaux d'hydrate barytique et d'oxysulphydrate de baryte, on obtient le sulphydrate sous la forme d'une masse cristalline.

Le même produit s'obtient en saturant entièrement par l'acide sulphydrique soit une solution d'hydrate de baryte, soit, ce qui est plus avantageux, la solution aqueuse du sulfure.

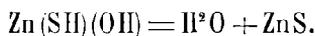
Il cristallise après concentration en prismes hydratés à 4 pans, qui, sous l'influence de la chaleur, perdent d'abord de l'eau, puis de l'hydrogène sulfuré, en laissant un résidu de sulfure.

Le sulphydrate de strontium est entièrement analogue à celui de baryum et s'obtient dans les mêmes conditions.

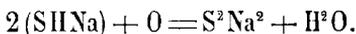
Le sulfhydrate de calcium prend naissance également, à côté de l'hydrate de chaux, par la solution du sulfure, par l'action de l'hydrogène sulfuré sur un lait de chaux ou sur l'hydrate calcique. La dissolution perd de l'hydrogène sulfuré par concentration et dépose du sulfure :



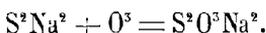
Les oxysulfhydrates métalliques prennent naissance sous forme de précipités amorphes, floconneux, diversement colorés, lorsqu'on ajoute à une solution d'un sel métallique (zinc, manganèse, fer, cobalt, nickel, cuivre) une solution d'un sulfure alcalin. Ils perdent facilement de l'eau par dessiccation et se changent en sulfure :



Les sulfhydrates alcalins et alcalino-terreux sont incolores, solubles, à réaction alcaline, à saveur sulfureuse prononcée. Les acides les décomposent facilement, même à froid, avec dégagement d'hydrogène sulfuré et sans dépôt de soufre. Ils absorbent l'oxygène de l'air; il se forme d'abord du bisulfure, d'après l'équation



Le bisulfure absorbe à son tour de l'oxygène et se change en hyposulfite :



Si l'expérience est faite avec une solution alcoolique, on peut suivre les deux phases de l'oxydation, l'hyposulfite se déposant à l'état insoluble à mesure qu'il prend naissance.

Les sulfhydrates alcalino-terreux se comportent de même, en se changeant d'abord en bisulfures, qui se convertissent ensuite en hyposulfites.

Caractères analytiques. — Les sulfhydrates se reconnaissent facilement par les précipités caractéristiques qu'ils donnent avec les sels métalliques.

Sels de cuivre, de plomb, d'argent, de mercure, cobalt, nickel, fer : précipités noirs.

Sels de zinc. . . précipité blanc.

— de manganèse . — couleur de chair devenant
vert par déshydratation.

— de cadmium. . — jaune.

— d'antimoine. . — orangé

— d'arsenic. . . — jaune

— d'étain au maximum — jaune

} solubles dans un excès
de sulfhydrate.

Le nitroprussiate de soude leur communique une coloration pourpre-violacé.

Les acides en dégagent de l'hydrogène sulfuré.

Ils sont incolores, mais leurs solutions jaunissent rapidement au contact de l'air et donnent ensuite, lorsqu'on les traite par un acide (acide chlorhydrique), un dépôt de soufre, en même temps qu'un dégagement d'acide sulfhydrique.

NITROSULFURES.

Cette classe intéressante de sels, découverte en 1850 par M. Z. Roussin et étudiée depuis par Porzevinsky, peut être considérée comme formée par l'union d'un radical nitrosulfuré à base de fer avec divers métaux. Le fer s'y trouve masqué comme dans les ferro- et les ferricyanures. M. Roussin les rapproche des nitroprussiates, le soufre y jouant le même rôle que le cyanogène dans ces derniers.

Le point de départ de ces produits a été obtenu par M. Z. Roussin, sous forme de longs cristaux prismatiques noirs, en opérant comme il suit : On mélange deux dissolutions, l'une de sulfhydrate alcalin et l'autre d'azotite de potasse, et dans cette liqueur mixte on verse goutte à goutte et en agitant sans cesse une solution de perchlorure de fer ou de sulfate de peroxyde de fer. Le précipité volumineux noir qui se forme au début se dissout presque entièrement lorsqu'on porte le liquide à l'ébullition. En filtrant au bout de quelques minutes d'ébullition, il reste sur le filtre un dépôt de soufre assez considérable; le liquide qui passe est très foncé, presque noir. Par refroidissement, il dépose une grande quantité de cristaux noirs, tantôt arénacés, tantôt aiguillés. La liqueur surnageante ne conserve plus qu'une légère teinte jaunâtre. On peut remplacer le sel ferrique par du sulfate ferreux; la réaction se fait également bien et paraît aussi nette, mais il ne se produit aucun dépôt de soufre, et si l'on a pris le soin de laisser un peu de sulfhydrate alcalin non décomposé, presque tout le précipité se dissout par l'ébullition.

Porzevinsky prépare un corps analogue en saturant de bioxyde d'azote une solution d'un sel ferreux, puis en ajoutant à la liqueur une solution de sulfhydrate de sodium jusqu'à ce que la réaction soit neutre. On chauffe à 100° et on filtre. Il en résulte une solution colorée en brun noir qui, après évaporation lente, dépose de belles aiguilles groupées en houppes. Ces cristaux sont très solubles dans l'alcool et dans l'eau pure, mais peu ou point solubles dans une eau saturée d'un sel alcalin (sulfate de soude). Pour purifier le produit, on le dissout dans l'alcool absolu et on abandonne la solution à l'évaporation spontanée dans une

cloche au-dessus de l'acide sulfurique. Il se dépose alors de grands cristaux noirs, à éclat résineux, appartenant au système monoclinique.

La solubilité dans l'éther est très grande : il suffit de mettre quelques centigrammes du corps dans une atmosphère contenant des vapeurs d'éther pour le voir se liquéfier et les cristaux se reproduire après évaporation de l'éther. L'esprit de bois, l'alcool amylique le dissolvent également. Il est, au contraire, insoluble dans le sulfure de carbone et dans le chloroforme.

M. Roussin assigne à ce composé les propriétés suivantes, outre celles déjà indiquées plus haut : Cristaux foncés à reflet métallique brillant, ressemblant à l'iode et ayant un pouvoir colorant considérable. Saveur légèrement styptique au début, puis très amère. Le composé est vénéneux. Il est inaltérable à l'air et se conserve parfaitement si les liqueurs d'où il s'est déposé ont une réaction alcaline. Une bandelette de papier imprégnée d'ammoniaque et introduite dans le flacon suffit pour la préserver de toute altération. Au contraire, la présence d'un peu d'acide libre provoque son altération progressive et le dégagement de vapeurs rutilantes formées aux dépens du bioxyde d'azote qui devient libre. Il supporte une température de 100° sans s'altérer. Vers 140°, il commence à se détruire et émet des gaz nitreux au début ; puis il se forme un sublimé blanc composé de soufre et de sulfite d'ammoniaque, ainsi que de l'acide azotique et de l'ammoniaque ; il peut aussi se former du sulfate d'ammoniaque. Il convient de rappeler que l'hydrogène sulfuré et le bioxyde d'azote réagissent l'un sur l'autre pour donner de l'ammoniaque.

Ces résultats ont été obtenus en chauffant progressivement au bain d'huile.

En chauffant brusquement on provoque une déflagration ; des cristaux secs brûlent avec incandescence et production de fumées blanches lorsqu'on les enflamme à l'air.

Les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique concentrés attaquent vivement le nitrosulfure. Le chlore et l'iode donnent lieu à un dégagement de bioxyde d'azote ; il se précipite du soufre et il reste en dissolution un sel ferrique.

Le permanganate de potasse, l'oxyde puce de plomb, l'oxyde de mercure sont réduits.

Les sels d'argent, de cuivre, de mercure donnent un précipité de sulfure métallique (sulfures de fer et du métal du sel) et un dégagement de bioxyde d'azote.

Les analyses publiées par M. Roussin ne s'accordent pas avec celles du chimiste russe.

M. Roussin a trouvé pour 100 :

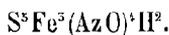
Fer.	37,1
Soufre.	55,88
Bioxyde d'azote.	26,61
Hydrogène.	0,40
	<hr/>
	99,90

Porzezinsky arrive, au contraire, aux nombres suivants pour 100, pour le produit séché à 100° :

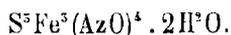
Fer.	59,90
Soufre	21,04
Bioxyde d'azote.	28,69
Eau.	8,22
	<hr/>
	97,85

La différence porte surtout sur la quantité de soufre, 55,88 au lieu de 21,04, et sur l'eau : 0,40 dans un cas, 8,22 dans l'autre. En face d'un tel désaccord, on peut se demander si les deux produits analysés étaient identiques.

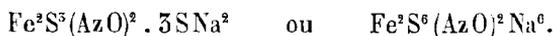
Les analyses de M. Roussin conduisent aux rapports atomiques



Les analyses de Porzezinsky conduisent aux rapports



Il est d'après cela très probable que, malgré les apparences, les deux corps formés dans des conditions différentes soient distincts : le premier contiendrait 2 atomes de soufre de plus que l'autre et serait anhydre. Cette différence s'accuse encore dans la manière dont ils se comportent avec les alcalis caustiques à l'ébullition. M. Roussin a constaté un dégagement abondant d'ammoniaque, accompagné d'un dépôt de sesquioxyde de fer cristallisé : la liqueur filtrée laisse, au bout de quelque temps, déposer de gros cristaux noirs, parfaitement nets, disposés en trémies, de saveur amère, très solubles dans l'eau et l'alcool, mais insolubles dans l'éther. M. Roussin représente les seconds cristaux, obtenus par l'action des alcalis sur les premiers, par la formule



Leur saveur est amère ; ils se décomposent vers 120°.

Les produits de cette décomposition sont à peu près les mêmes que ceux du premier corps.

La potasse et l'ammoniaque précipitent de leur solution des cristaux bien définis.

L'iode, le chlore, l'oxyde mercurique agissent comme dans le cas précédent et dégagent du bioxyde d'azote.

L'azotate de plomb donne un précipité rougeâtre, soluble dans la potasse.

Le sulfate de zinc donne un précipité brun.

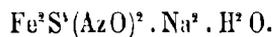
Le perchlorure de fer donne un précipité noir.

Tous les acides précipitent des solutions du second sel un corps rougeâtre floconneux. Si l'on a employé de l'acide sulfurique dilué, le liquide filtré ne retient que du sulfate de soude. Le précipité rouge paraît être l'acide correspondant au second sel noir, qui serait un sel de soude.

Cet acide s'altère assez rapidement. Par les lavages il perd de l'hydrogène sulfuré; une fois séché, il perd du bioxyde d'azote et de l'ammoniaque, en laissant un résidu de sulfure de fer. Il est soluble dans l'alcool et l'éther, en donnant des liqueurs fortement colorées; il se dissout également dans les alcalis et reproduit avec la soude le sel noir primitif (second composé de M. Roussin). La potasse, l'ammoniaque, la chaux, la baryte le dissolvent en produisant des sels analogues solubles qui, par double décomposition avec des sels métalliques, donnent des précipités où le métal du sel a remplacé l'hydrogène de l'acide ou le sodium du sel noir en trémies.

Dans tous ces composés le fer est masqué comme dans les ferrocyanures. En versant de l'acide sulfurique étendu dans une solution bouillante du sel de soude, il se dégage en abondance de l'hydrogène sulfuré et il se précipite un composé noir, dense, facile à laver et stable tant qu'il est humide, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. A l'état sec il se décompose lentement, en dégageant du bioxyde d'azote et en laissant un résidu de sulfure de fer; au contact d'un corps en ignition, il prend feu et brûle comme de l'amadou. Sa composition correspond, d'après M. Roussin, à la formule $\text{Fe}^2\text{S}^3(\text{AzO})^2$. Il ne différerait de l'acide que par 3SH^2 en moins ou du sel de soude noir par 3SNa^2 .

En délayant le précipité noir bien lavé dans une solution de sulfhydrate de sodium jusqu'à complète dissolution, évaporant la solution à siccité et reprenant le résidu par l'alcool ou l'éther, on dissout un nouveau produit, que l'évaporation du dissolvant laisse sous la forme de cristaux bien définis, à reflet métallique, fortement colorés, ayant l'apparence de belles aiguilles prismatiques, inaltérables à l'air et dont la solution est rouge. La composition de ces cristaux est représentée par la formule



Ce nouveau nitrosulfure est très soluble dans l'alcool, l'éther, soluble dans l'eau, insoluble dans le chloroforme et le sulfure de carbone.

Le chlore, l'iode, le bioxyde de mercure se comportent avec lui comme avec les corps précédents.

Il fait double décomposition avec les solutions métalliques.

Dans quelques cas le bioxyde d'azote se dégage au moment de la précipitation et la molécule est détruite (azotate d'argent). M. Roussin a de plus établi une relation entre les nitrosulfures et les nitroprussiates, au moyen des expériences suivantes :

Si l'on prend une solution de nitroprussiate de soude et que l'on y fasse passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que la liqueur ne se colore plus en pourpre par les sulfures alcalins, si l'on porte ensuite la liqueur à l'ébullition et qu'on évapore à siccité après filtration, l'alcool ou l'éther enlèvent au résidu du nitrosulfure (premier sel de Roussin), $\text{Fe}^{\text{S}}\text{S}^{\text{S}}(\text{AzO})^{\text{H}}^{\text{S}}$.

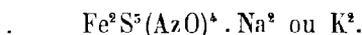
Une solution de nitroprussiate additionnée d'un excès de sulfhydrate alcalin et portée à l'ébullition fournit également le composé $\text{Fe}^{\text{S}}\text{S}^{\text{S}}(\text{AzO})^{\text{H}}^{\text{S}}$ ou $\text{F}^{\text{S}}\text{S}^{\text{S}}(\text{AzO})^{\text{S}}\text{Na}^{\text{S}} \cdot \text{H}^{\text{S}}\text{O}$.

Si à une solution de sulfate ferreux, saturée de bioxyde d'azote et divisée en deux portions, on ajoute, d'une part, du cyanure de potassium et, d'autre part, du sulfhydrate de sodium, on obtient d'un côté du nitroprussiate et de l'autre du nitrosulfure.

Enfin le nitrosulfure de fer et de sodium traité par du cyanure de mercure donne du sulfure de mercure et du nitroprussiate, par substitution du cyanogène au soufre.

Porzezinsky a constaté avec son produit bouilli en solution aqueuse avec de la soude caustique le même dépôt de peroxyde hydraté, mais sans dégagement sensible d'ammoniaque; le liquide filtré et concentré dépose au bout de quelque temps de beaux cristaux noirs clinorhombiques, très altérables à l'air.

Le chimiste russe exprime leur composition par la formule



La différence entre cette formule et celle donnée par M. Roussin au produit analogue est tellement forte, qu'il est impossible d'admettre l'identité. Peut-être provient-elle de ce que dans un cas on a fait agir l'alcali en plus grande masse, ce qui expliquerait le départ d'azote sous forme d'ammoniaque. Il existe une relation très simple entre les deux corps de Porzezinsky, le second représentant le premier dans lequel Fe serait remplacé par Na^{S} ou K^{S} ; mais dans ce cas il devrait se séparer de l'hydrate ferreux; l'apparition de l'hydrate ferrique est due à une

oxydation du fer aux dépens du bioxyde d'azote, avec production d'ammoniaque.

Il résultait de tout cela que la composition exacte de ces corps intéressants n'était pas définitivement fixée et réclamait de nouvelles expériences.

La question a en effet été reprise, depuis les recherches de Porzevinsky (1863), par Rosenberg, Demel et Rowel.

Malheureusement ces nouvelles recherches, loin d'éclaircir le sujet, l'ont compliqué.

Ainsi, pour le premier sel de Roussin, Demel donne les rapports $\text{FeS Az}^2\text{H}^2\text{O}^2$, qu'il traduit par la formule

$\text{Fe} <$	AzO^2	Fe 0/0 ...	37,12
\parallel	S. AzH^2	S 0/0 ...	21,38
$\text{Fe} <$	S. AzH^2	Az 0/0 ...	18,52
\backslash	AzO^2	H 0/0 ...	1,48

Ses cristaux ont été préparés en dissolvant 20 grammes d'azolite de potasse dans 300 centilitres d'eau, portant à l'ébullition et ajoutant 40 centimètres cubes de sulphydrate d'ammoniaque ordinaire. On ajoute peu à peu, en agitant, une solution de 33 grammes de sulfate ferreux cristallisé dans 200 centimètres cubes d'eau et on fait bouillir 10 minutes. On filtre le liquide brun foncé, qui dépose les cristaux noirs, altérables à l'air. L'acide chlorhydrique dilué ajouté à la solution aqueuse en dégage de l'hydrogène sulfuré; l'acide chlorhydrique concentré donne avec les cristaux un dégagement de vapeurs nitreuses. Bouilli avec des alcalis caustiques, le corps fournit en abondance de l'ammoniaque. Les cristaux déflagrent fortement lorsqu'on les chauffe, en laissant un résidu noir de sulfure de fer.

Rosenberg attribue aux mêmes cristaux la formule $\text{Fe}^6\text{S}^2(\text{AzO})^{10} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ et aux cristaux résultant de l'action des alcalis bouillants il donne la formule $\text{Fe}^8\text{S}^3(\text{AzO})^{18}\text{Na}^8 \cdot 24\text{H}^2\text{O}$.

Enfin Powel admet pour les premiers cristaux de Roussin l'expression $\text{Fe}^7\text{S}^5(\text{AzO})^{12}\text{H}^2$.

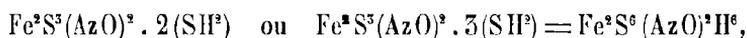
Des résultats aussi discordants ne peuvent s'expliquer que d'une manière : dans des conditions à peu près semblables, il se forme deux ou plusieurs corps distincts qui cristallisent ensemble en proportions variables et qui conduisent à des nombres que l'on ne peut traduire que par des formules assez complexes. Il est probable qu'une étude plus approfondie simplifiera beaucoup la question.

En résumé, en admettant les formules de Roussin, on obtiendrait :

1° Par l'action d'un sel de fer (ferrique ou ferreux) sur un mélange

d'azotite alcalin et de sulfhydrate alcalin dissous un premier composé, le *dinitrosulfure de fer* $\text{Fe}^2\text{S}^5(\text{AzO})^4\text{H}^2$.

L'action des alcalis caustiques à chaud transforme le corps en un nitrosulfure double $\text{Fe}^2\text{S}^3(\text{AzO})^2 \cdot 3(\text{SNa}^2)$ ou $\text{Fe}^2\text{S}^3(\text{AzO})^2\text{Na}^6$, *nitrosulfure sulfuré de fer et de sodium*, d'où les acides à froid séparent le composé rougeâtre floconneux



tandis qu'avec les acides à l'ébullition on précipite le corps noir insoluble $\text{Fe}^2\text{S}^3(\text{AzO})^2$ ou *nitrosulfure*.

Le nitrosulfure $\text{Fe}^2\text{S}^3(\text{AzO})^2$ se combine directement au sulfhydrate ou sulfure de sodium et donne le *nitrosulfure de fer et de sodium* $\text{Fe}^2\text{S}^5(\text{AzO})^2 \cdot \text{SNa}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$ ou $\text{Fe}^2\text{S}^5(\text{AzO})^2\text{Na}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$.

Ces composés, dans lesquels le fer est entièrement masqué, offrent avec les nitroprussiates des relations de transformation réciproques très marquées et relativement simples.

En rapprochant tous ces faits de la facilité avec laquelle les sels ferreux absorbent le bioxyde d'azote, en donnant des composés brun foncé, solubles et très instables, on peut dire que le fer a la propriété de former avec le bioxyde d'azote AzO des composés nitrosés, jouant le rôle de radicaux qui, associés à d'autres éléments ou groupements tels que le soufre, le cyanogène, l'oxygène, les radicaux acides, constituent des molécules complexes d'un ordre spécial.

PERSULFATES, $\text{S}^2\text{O}^8\text{M}^2$, ou $\text{S}^2\text{O}^8\text{M}_n$.

Des travaux récents sur les sels de l'acide persulfurique ont paru depuis la mise en pages du chapitre relatif aux sels oxygénés du soufre.

M. Marshall (*Journal of the chemical Society, Transactions*, 1891), et M. Berthelot (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*) ont établi la possibilité de former par électrolyse des persulfates cristallisés et bien définis.

Dès 1880, M. Berthelot (*Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXI, p. 180) avait réalisé la formation de fortes proportions d'acide persulfurique par l'électrolyse des solutions aqueuses d'acide sulfurique. On obtient ce résultat en plaçant l'acide sulfurique dilué (1 molécule SO^4H^2 pour 10 molécules d'eau) dans un vase poreux entouré d'un vase en verre concentrique rempli du même liquide. Les solutions acides sont refroidies par de l'eau circulant dans deux ser-

pentins intérieurs. Les électrodes sont formées de gros fils de platine soudés dans des tubes de verre, qu'ils dépassent de 2 à 3 centimètres. On diminue ainsi l'action décomposante qu'exerce le platine sur l'acide persulfurique. Le courant est fourni par 6 ou 9 éléments Bunsen réunis deux à deux ou trois à trois. Le pôle positif plonge dans le liquide du vase poreux.

Dans ces conditions on observe une endosmose électrique du pôle positif vers le pôle négatif. Le vase poreux se vide peu à peu et le niveau du liquide s'y abaisse progressivement. De plus, comme il passe relativement plus d'eau que d'acide, la solution interne se concentre et finit par ne plus renfermer que $1/2$ molécule d'eau pour 1 molécule de SO^2H^2 .

Tant que la concentration du liquide interne est inférieure au rapport $\text{SO}^2\text{H}^2 : 4\text{H}^2\text{O}$, il ne se forme autour du pôle positif que de l'acide persulfurique. Pour une concentration supérieure à $\text{SO}^2\text{H}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$, on voit apparaître de l'eau oxygénée, qui augmente par rapport à l'acide persulfurique subsistant. Le rapport entre $\text{S}^2\text{O}^8\text{H}^2$ et H^2O^2 tend vers celui de 1 molécule du premier pour 2 molécules du second.

M. Berthelot a réussi ainsi à obtenir des liqueurs renfermant de 90 à 120 grammes d'acide persulfurique anhydre par litre. Cette limite ne peut être dépassée, la vitesse de décomposition devenant égale à la vitesse de formation. La liqueur en ce moment renferme, en outre, 375 grammes d'acide sulfurique calculé anhydre et 850 grammes d'eau.

En modifiant dans une certaine mesure ces conditions d'électrolyse, M. H. Marshall a pu obtenir, en quantités notables et à l'état cristallisé, divers persulfates.

Voici comment M. Berthelot, qui a confirmé les résultats de M. Marshall, prescrit d'opérer : Il emploie l'appareil décrit ci-dessus. Le vase interne, d'une capacité d'environ 150 centimètres cubes, est rempli avec une dissolution aussi concentrée que possible de sulfate de potasse ou de sulfate d'ammoniaque dans de l'acide sulfurique étendu de 6 à 8 volumes d'eau. Le vase extérieur ne contient que de l'acide sulfurique étendu d'eau. Le pôle positif est plongé dans le vase intérieur et formé par un gros fil de platine, afin de donner une forte densité au courant et de prévenir la décomposition de l'acide persulfurique au contact d'une grande surface de platine. Le pôle négatif est, au contraire, constitué par une très large lame du même métal. On fait intervenir un courant de 3 ampères fourni par des accumulateurs. Au bout de 15 à 20 heures le vase poreux se trouve rempli de beaux cristaux de persulfate.

On obtient ainsi 20 à 25 grammes de sel potassique par opération. Avec le sulfate d'ammoniaque, plus soluble que celui de potasse, les

rendements par opération s'élèvent à 40 et même 46 grammes. Les cristaux obtenus sont égouttés sur une plaque de porcelaine dégourdie et purifiés par recristallisation, en les dissolvant dans la plus petite quantité possible d'eau tiède.

Le persulfate de potasse, $S^2O^8K^2$, est très peu soluble à froid, comme le perchlorate. Les sels de potassium et d'ammonium sont anhydres. Une fois secs, ils sont assez stables.

La dissolution neutre de persulfate de potasse attaque aussitôt le mercure, en donnant un sulfate basique insoluble. On prépare le persulfate barytique en décomposant le sel ammoniacal dissous dans deux fois son poids d'eau par un excès d'hydrate barytique. L'ammoniaque déplacée est entièrement éliminée au moyen du vide, à la température ordinaire; on précipite ensuite l'excès de baryte par l'acide carbonique et l'on concentre à froid dans le vide sec. Le persulfate barytique répond à la formule $S^2O^8Ba \cdot 4H^2O$. Il est moins stable que les sels précédents, et tend à se transformer pendant les opérations en sulfate barytique, acide sulfurique et oxygène.

Données thermiques concernant l'acide persulfurique et les persulfates.

1° Chaleur de dissolution.

	Calories.
Persulfate de potasse, $S^2O^8K^2$	— 14,56 à 9 ⁰
— d'ammoniaque, $S^2O^8(Az II^4)^2$	— 9,72
— de baryte, $S^2O^8Ba \cdot 4H^2O$	— 11,80

2° Chaleur de neutralisation de 1/2 molécule d'acide persulfurique 1/2 $S^2O^8H^2$ par :

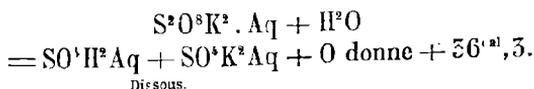
	Calories.
1/2 molécule d'hydrate barytique.	13,8
1 molécule d'hydrate de potasse ou de soude.	13,7
1 molécule d'hydrate ammonique.	12,4

L'acide sulfurique étant mis en présence d'un persulfate, il se produit un partage de la base entre les deux acides, mais il n'y a pas de déplacement total.

5° Chaleur de formation de l'acide persulfurique et des persulfates :

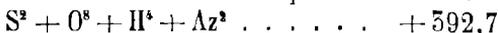
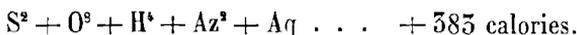
	Calories.
S^2 (octaédrique) + O^8 + H^2 + Aq = $S^2O^8H^2$. Aq	+ 516,2
S^2 — + O^7 + H^2 + Aq = $S^2O^8H^2$. Aq	+ 247,2
S^2 — + O^8 + K^2 = $S^2O^8K^2$	+ 459,2
S^2 — + O^8 + K^2 + Aq = $S^2O^8K^2$. Aq	+ 453,6

La réaction de décomposition

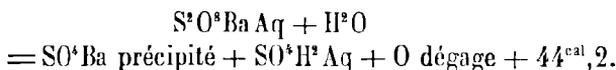


La formation du persulfate à partir du pyrosulfate et de l'oxygène $S^2O^7K^2 + O$ est donc endothermique et égale à $19^{cal},5$.

Pour le sel ammonique, on a trouvé (M. Berthelot) :



La réaction de décomposition dégage. $+37$ calories.



Le sel de potasse solide et sec ne donne pas de traces appréciables de décomposition, même au bout d'un mois, tandis que le sel barytique se décompose peu à peu. On doit attribuer cette différence à la présence d'eau de cristallisation dans ce dernier. L'eau est en effet nécessaire à la transformation formulée plus haut.

Sels oxygénés du sélénium.

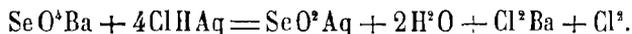
SÉLÉNIATES, $Se O^4 M_2$, $Se O^4 M_n$, $Se O^4 M, H$.

Les séléniates ressemblent beaucoup aux sulfates, avec lesquels ils sont isomorphes et dont ils reproduisent généralement les caractères de solubilité en s'assimilant le même nombre de molécules d'eau de cristallisation.

Ainsi le séléniate de potassium cristallise anhydre comme le sulfate et dans les mêmes formes que lui.

Le séléniate de sodium isomorphe avec le sulfate de soude cristallise avec 10 molécules d'eau et offre un maximum de solubilité vers 35° .

Le séléniate de baryum est anhydre et moins soluble que le sulfate. L'acide azotique ne le dissout pas. Il se distingue de ce dernier sel par la facilité avec laquelle il est attaqué par le carbonate de potasse dissous, qui donne du carbonate de baryte insoluble, et du séléniate de potasse soluble, tandis que le sulfate de baryum n'est pas modifié à froid. L'acide chlorhydrique bouillant le convertit en chlorure de baryum, acide sélénieux et chlore :



Le séléniate de strontium est insoluble comme le sulfate.

Le séléniate calcique cristallise avec 2 molécules d'eau dans la forme du gypse et est comme lui peu soluble.

Le séléniate ferreux peut cristalliser avec 7 molécules d'eau, et, dans

ce cas, il ressemble au sulfate ferreux, ou avec 5 molécules en reproduisant la forme du sulfate de cuivre.

Le séléniate de thallium, SeO^4Tl^2 , cristallise en longs prismes isomorphes avec ceux du sulfate potassique.

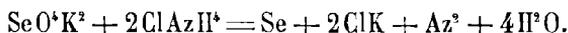
Cette analogie se poursuit dans les séléniates de cobalt, SeO^4Co ; de nickel, $\text{SeO}^4\text{Ni} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$; de zinc, $\text{SeO}^4\text{Zn} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$; de plomb, SeO^4Pb , qui est insoluble dans l'eau; le séléniate d'argent, SeO^4Ag^2 .

On connaît le séléniate acide de potassium, isomorphe avec le bisulfate, auquel il ressemble beaucoup, ainsi que le séléniate acide de thallium.

Les sels potassiques et sodiques se préparent par fusion sèche du sélénium, de l'acide sélénieux ou d'un sélénite alcalin avec l'azotate correspondant, ou en dirigeant du chlore dans une solution de sélénite. D'autres peuvent être obtenus par la réaction de l'acide séléinique sur une base hydratée (séléniate de chaux) ou d'une solution d'acide séléinique sur un métal, lorsque celui-ci décompose l'eau à froid sous l'influence des acides (séléniate ferreux), ou par la réaction de l'acide séléinique sur un carbonate (séléniates alcalins, alcalino-terreux, séléniate de thallium, de cobalt, de nickel, de zinc, etc.). Les séléniates insolubles ou peu solubles (séléniates de baryum, de plomb, d'argent) se forment généralement par double décomposition.

Bouillis avec de l'acide chlorhydrique concentré, les séléniates sont réduits, avec formation d'acide sélénieux et dégagement de chlore; la réaction est donc la même qu'avec l'acide libre. L'acide sélénieux ainsi formé donne du sélénium par ébullition avec une solution aqueuse d'acide sulfureux, tandis que les séléniates ne sont pas réduits directement par l'acide sulfureux.

Les séléniates alcalins chauffés avec du sel ammoniac dégagent du sélénium :



A une température relativement peu élevée, le charbon et l'hydrogène transforment les séléniates alcalins et alcalino-terreux en séléniures. Les séléniates projetés sur un charbon incandescent activent la combustion, sont ramenés à l'état de séléniure et dégagent l'odeur caractéristique du raifort.

SÉLÉNITES, SeO^3M^2 .

L'acide sélénieux s'unit aux hydrates alcalins pour former des sélérites neutres, SeO^3M^2 , des sélérites biacides et des sélérites tétracides.

On les obtient en mélangeant les solutions aqueuses de l'acide et de l'alcali dans les proportions convenables. Avec la potasse les deux premiers genres de sels sont cristallisables, le troisième est amorphe et déliquescent. Avec la soude le sel quadruple cristallise également.

Le sélénite neutre d'ammoniaque cristallise en prismes brillants à 4 pans, et s'obtient en saturant par l'ammoniaque une solution alcoolique d'acide sélénieux. La chaleur le décompose en eau, ammoniaque, azote et sélénium. On connaît aussi le sel ammoniacal biacide et tétracide.

Les sélénites neutres de baryum et de strontium sont insolubles; ils se forment par double décomposition entre un sélénite neutre alcalin et les chlorures de baryum ou de strontium; ils sont solubles dans les acides. On obtient des sélénites acides de baryum et de strontium par l'action sur le sel neutre d'une quantité convenable d'acide sélénieux. Les sélénites de manganèse et de fer, SeO^3Mn , SeO^3Fe , se précipitent par double décomposition entre un sel manganeux ou ferreux soluble et un sélénite alcalin; ils sont solubles dans un excès d'acide sélénieux, avec production de sélénites acides. Il en est de même pour les sélénites de cobalt, de nickel, de zinc, de plomb, auxquels correspondent des sels acides.

Le sélénite neutre de thallium, SeO^3Tl^2 , a été préparé en oxydant le séléniure de thallium par l'acide azotique ou en neutralisant l'acide sélénieux dissous par un excès de carbonate de thallium. Il cristallise en feuilletts brillants, solubles dans l'eau, et s'unit au sélénite de zinc pour donner un sélénite double isomorphe avec le sulfite double de ces deux métaux. Si à une solution de sélénite neutre de thallium on ajoute un excès d'acide sélénieux, puis de l'alcool, il se sépare un sélénite acide.

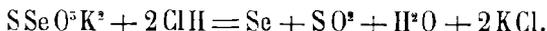
Les sélénites se rapprochent beaucoup, comme on le voit, par leurs caractères de solubilité, des sulfites correspondants. Les sélénites alcalins neutres sont seuls solubles; les autres, insolubles, se préparent généralement par voie de précipitation et se dissolvent dans l'acide azotique, à l'exception du sel de plomb et du sel d'argent.

Les sélénités sont aisément réduits à chaud par le charbon et l'hydrogène, avec production de séléniure. Chauffés avec du sel ammoniaque, ils dégagent du sélénium.

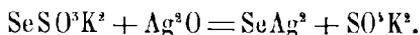
Avec le carbonate de soude, sur le charbon et au feu de réduction, ils donnent une masse hépatique brune, qui brunit une lame d'argent après addition d'eau. L'acide sulfureux en solution aqueuse additionnée d'acide chlorhydrique réduit les sélénites avec précipitation de sélénium.

Séléniohyposulfite et séléniothionate de potassium. — Lorsque

dans la préparation des hyposulfites alcalins par combinaison du soufre avec un sulfite, on substitue le sélénium au soufre, on obtient deux sels. Le moins soluble, et par conséquent celui qui se sépare en premier, est le séléniotrithionate, $\text{SeS}^2\text{O}^6\text{K}^2$, correspondant à l'acide trithionique; le plus soluble, qui cristallise, après concentration des eaux mères, en tables hexagonales déliquescentes, est le séléniohyposulfite, SSeO^5K^2 , que les acides dédoublent en sélénium et anhydride sulfureux :

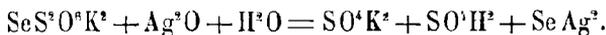


L'oxyde d'argent le transforme en sulfate de potassium et sélénure d'argent :

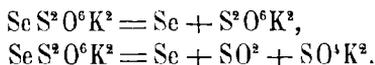


Le séléniotrithionate se présente sous la forme de cristaux brillants, inaltérables à l'air, appartenant au système clinorhombique.

Les acides bouillants dégagent de l'acide sulfureux et précipitent du sélénium. Avec l'oxyde d'argent on a



Évaporée rapidement, la solution de ce sel donne de l'hyposulfate et du sulfate de potassium et du sélénium libre :



Les deux réactions ont lieu simultanément.

SÉLÉNIURES MÉTALLIQUES, SeM_n^2 .

Les sélénures alcalins sont encore mal étudiés. Il semble du reste en exister plusieurs, comme cela arrive pour les sulfures.

Le sélénium s'unit au potassium avec incandescence; la masse cristalline, de couleur gris d'acier ainsi formée, se dissout en brun rouge dans l'eau; la solution traitée par un acide dégage de l'hydrogène sélénié, avec mise en liberté de sélénium, ce qui démontre que le produit est un polysélénure.

La réduction d'un sélénite alcalin par l'hydrogène au rouge fournit plus aisément le sélénure normal, SeM_n^2 . Par ébullition du sélénium avec une lessive alcaline, il se produit simultanément un sélénite et un polysélénure alcalin décomposable par les acides en acides sélénydrique et sélénium.

Les solutions des sélénures alcalins abandonnées au contact de l'air absorbent assez rapidement l'oxygène de l'air et déposent du sélénium cristallisé.

Un courant d'hydrogène sélénié étant dirigé dans une lessive de soude caustique, il se dépose très rapidement une masse cristalline qui tend à obstruer le tube adducteur. Celle-ci, redissoute à chaud dans l'eau et à l'abri de l'air, fournit par refroidissement de beaux prismes incolores, très oxydables au contact de l'air.

Le sélénure de baryum, obtenu par réduction du sélénite par l'hydrogène ou le charbon, se dissout facilement dans l'eau, en éprouvant le même genre d'altération que le sulfure de baryum, c'est-à-dire qu'il se convertit en hydrate et sélényhydrate.

On a obtenu directement les sélénures de fer correspondant au protoxyde, au sesquioxyde et au bisulfure, FeSe , Fe^2Se^3 , FeSe^2 , en combinant le fer au sélénium.

Le protosélénure est décomposable par les acides, avec dégagement d'acide sélényhydrique.

En dirigeant un courant d'hydrogène sélénié dans une solution de carbonate de thallium, il se sépare du sélénure de thallium Tl^2Se , sous la forme de lamelles brillantes, devenant noires par dessiccation, facilement fusibles; l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique le décomposent en hydrogène sélénié et chlorure ou sulfate de thallium. Le sélénure de cobalt, CoSe , obtenu par combinaison directe du cobalt métallique avec le sélénium, se présente sous la forme d'une masse cassante, difficilement fusible, jaune et à texture cristalline, d'une densité de 7,65.

Le sélénure de nickel, préparé de la même manière et fondu sous le borax, est jaune d'or, à texture cristalline, d'une densité égale à 8,46. Le zinc chauffé dans la vapeur de sélénium s'y combine avec explosion.

On connaît deux sélénures de cuivre : Cu^2Se , obtenu par l'union directe du cuivre avec le sélénium; il est noir ou gris d'acier; sa combinaison se produit avec incandescence; le second, CuSe , est obtenu en précipitant une solution cuivrique par l'acide sélényhydrique; c'est un précipité noir, assez semblable au sulfure précipité.

Le sélénure de plomb, SePb , se trouve dans la nature, où il accompagne le sélénure de mercure et de cuivre, ainsi que le sulfure de plomb. Il ressemble à la galène grenue. Obtenu par combinaison directe, il constitue une masse poreuse, grise, cristallisable par voie sèche (calcination sous le borax) en cristaux du système régulier.

L'étain et le sélénium s'unissent directement pour donner SnSe sous la forme d'une masse grise métallique.

Le sélénure de mercure, HgSe , se rencontre en petites quantités dans

le règne minéral. Il prend naissance par l'union directe du sélénium et du mercure. L'hydrogène sélénié précipite en noir les solutions du sublimé corrosif; ce précipité est du séléniure de mercure. Le séléniure de mercure se sublime sous la forme d'une masse grise cristalline.

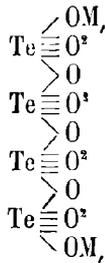
Une solution de chlorure d'or précipite par l'hydrogène sélénié. Le précipité Au Se^3 est noir et perd son sélénium combiné sous l'influence de la chaleur.

Le platine en éponge chauffé avec du sélénium s'y combine avec incandescence. On obtient une masse grise infusible.

TELLURATES, TeO^4M_2 , $\text{TeO}^4\text{M}_2\text{H}$.

L'acide tellurique hydraté, séché vers 100° , TeO^4H^2 ou $\text{TeO}^5\text{H}^2\text{O}$, correspond aux types les plus fréquents et les plus simples des tellurates neutres ou acides.

On connaît également des quadritellurates du type $\text{TeO}^4\text{M}_2\text{H} \cdot \text{TeO}^4\text{H}^2$, ainsi que des anhydrides tels que $\text{TeO}^4\text{M}_2 \cdot 3\text{TeO}^3$. Un semblable composé se laisse envisager comme produit par la soudure de 2 molécules du sel acide TeO^4MH et de 2 molécules d'acide normal TeO^4H^2 , avec élimination de 3 molécules d'eau. La formule schématique ci-jointe représente cette constitution :

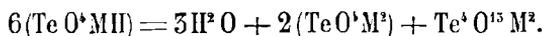


Les sels basiques, tels que le tellurate basique d'argent $\text{TeO}^3 \cdot (\text{Ag}^2\text{O})^5$, dérivent du type $\text{Te}(\text{OH})^6$ par substitution de 6 équivalents de métal aux 6 atomes d'hydrogène des hydroxyles. Dans toutes ces combinaisons, en effet, le tellure, comme le soufre dans les sulfates, fonctionne comme hexavalant.

Les métaux lourds donnent généralement des tellurates neutres du type TeO^4M_2 , insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'acide chlorhydrique.

Les tellurates alcalins neutres et acides sont solubles dans l'eau, mais la solubilité va en diminuant à mesure qu'on s'éloigne du sel neutre. On les forme directement en chauffant l'hydrate tellurique avec une proportion convenable d'une solution de carbonate alcalin. Le sel

quadriacide se forme aussi en ajoutant un peu d'acide azotique à une solution du sel biacide. On peut aussi chauffer au rouge sombre un mélange d'acide tellureux et d'azotate alcalin, reprendre la masse par l'eau et ajouter de l'acide azotique à la solution. Les tellurates neutres alcalins ne sont pas modifiés par la chaleur. Le sel biacide se déshydrate au rouge naissant. Le résidu jaune ainsi obtenu cède à l'eau du tellurate neutre et laisse un résidu jaune d'anhydrotellurate, $\text{TeO}^{\text{M}^2} \cdot 3\text{TeO}^{\text{S}}$, insoluble dans l'eau et les acides étendus. La réaction se produit donc d'après l'équation



Cet anhydrosel prend aussi naissance lorsqu'on chauffe dans un courant de chlore un mélange d'acide tellureux et de chlorate de potasse, ou bien par calcination modérée d'un mélange de nitrate ou de chlorure alcalin avec de l'acide tellurique hydraté. Fondu avec un hydrate alcalin, l'anhydrosel se change en tellurate neutre soluble; l'acide azotique bouillant l'attaque et le dissout lentement. Les sels ammoniacaux neutres biacides et quadriacides ont été obtenus par double décomposition entre les sels analogues de potassium ou de sodium et le chlorure d'ammonium.

Les tellurates alcalino-terreux sont insolubles ou peu solubles. On les prépare par double décomposition entre le sel alcalin et le chlorure de baryum. Suivant qu'on emploie un tellurate alcalin neutre, biacide ou quadriacide, on forme le tellurate alcalino-terreux correspondant, qui se sépare à l'état de volumineux précipité.

Les autres tellurates sont également insolubles.

L'acide sulfureux réduit les tellurates en précipitant du tellure.

Bouillis avec l'acide chlorhydrique, ils dégagent du chlore par suite de la réduction de l'acide tellurique à l'état d'acide tellureux.

Au rouge, les tellurates perdent de l'oxygène et se convertissent en tellurites.

TELLURITES, $\text{TeO}^{\text{S}}\text{M}^2$, $\text{TeO}^{\text{S}}\text{MII}$.

Les types des tellurites connus rappellent ceux des tellurates :

Tellurites neutres, $\text{TeO}^{\text{S}}\text{M}^2$;

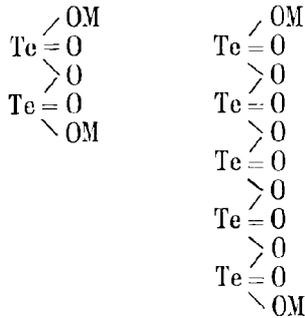
Tellurites biacides, $\text{TeO}^{\text{S}}\text{MII}$;

Tellurites quadriacides, $\text{TeO}^{\text{S}}\text{MII} \cdot \text{TeO}^{\text{S}}\text{H}^2$.

Enfin on a aussi des anhydrosels, tels que



dont la constitution se laisse représenter par des schémas analogues à ceux dont nous nous sommes servis pour les anhydrotellurates :



Pour les métaux lourds, on ne connaît que les tellurites neutres. Les tellurites alcalins sont solubles; les tellurites alcalino-terreux sont très peu solubles; les tellurites des métaux lourds sont insolubles, généralement solubles dans l'acide chlorhydrique avec une coloration jaune; la solution ne dégage pas de chlore par l'ébullition.

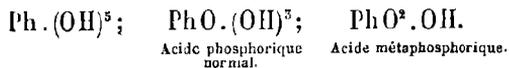
Les tellurites neutres de potassium et de sodium se préparent aisément en fondant ensemble 1 molécule d'acide tellureux et 1 molécule de carbonate alcalin. La masse fondue cristallise par refroidissement. Avec 2 molécules d'acide tellureux pour 1 molécule de carbonate, on forme le sel acide également cristallin. Celui-ci, dissous dans l'eau bouillante, fournit une solution d'où se sépare par refroidissement du tellurite quadricacide. Le même sel prend naissance par le refroidissement d'une solution d'acide tellureux dans un carbonate alcalin à l'ébullition.

Le quadritellurite ammonique cristallise par le refroidissement d'une solution, faite à chaud, d'hydrate tellureux dans du carbonate ammonique dissous et additionné d'un peu de sel ammoniac.

Les autres tellurites métalliques s'obtiennent par double décomposition entre un tellurite alcalin et un sel métallique en présence de l'eau. Dans certains cas on peut faire réagir l'acide tellureux sur la base.

PHOSPHATES.

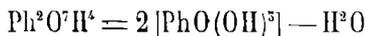
On donne le nom de *phosphates* aux diverses variétés de sels se rapportant au type saturé du phosphore pentavalent. En se plaçant à ce point de vue, on peut prévoir théoriquement l'existence des types suivants :



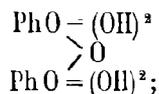
A ces trois types simples, dont les deux derniers seuls sont connus, viennent se joindre des anhydrides résultant de la soudure de deux ou plusieurs molécules des types précédents, avec élimination d'eau.

Tels sont :

Les pyrophosphates, qui se rattachent à l'acide pyrophosphorique,



ou



les dimétaphosphates, dérivés de l'acide dimétaphosphorique,



les trimétaphosphates, correspondant à l'acide trimétaphosphorique,



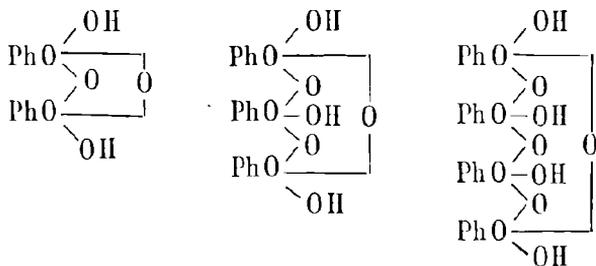
les tétramétaphosphates, ou sels d'un acide tétramétaphosphorique,



enfin les hexamétaphosphates, dérivés de l'acide hexamétaphosphorique,



La loi de structure de ces acides est représentée par les schémas :

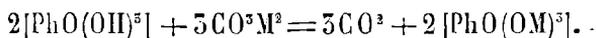


La plupart des acides phosphoriques types sont polybasiques, et par conséquent susceptibles de donner des sels plus ou moins saturés. D'après M. Joly, 1 équivalent de soude ou 1 molécule NaOH suffisent pour amener la neutralité du tournesol de 1 molécule d'acide phos-

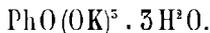
phorique normal, de même que 1 molécule d'acide chlorhydrique neutralise 1 molécule de phosphate bisodique, $\text{PhO}'\text{Na}^2\text{H}$.

Voyons d'abord comment se forment ces divers sels dans le groupe des phosphates alcalins.

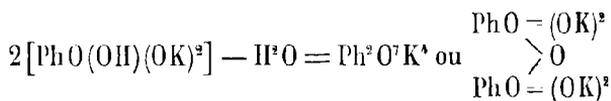
L'acide phosphorique normal, $\text{PhO}(\text{OH})^2$, chauffé avec un carbonate alcalin, élimine, pour 2 molécules, 3 molécules d'acide carbonique. On a donc, même avec un excès de carbonate,



Le résidu de cette calcination, si l'on a employé du carbonate de potasse, étant dissous dans l'eau, fournit des aiguilles cristallines très solubles, dont la composition est représentée par la formule



Une solution aqueuse d'acide phosphorique normal, étant saturée par du carbonate de potasse jusqu'à réaction nettement alcaline, laisse déposer, par évaporation des cristaux, du phosphate $\text{PhO}(\text{OH})(\text{OK})^2$. Ce dernier sel, étant calciné, peut se convertir en pyrophosphate :



Le pyrophosphate de potassium s'hydrate dès qu'il est dissous dans l'eau et se dédouble en 2 molécules du sel $\text{PhO} \cdot \text{OH} \cdot (\text{OK})^2$. Celui-ci, que nous nous appellerons *sel intermédiaire*, étant additionné, à l'état dissous, d'assez d'acide phosphorique normal pour communiquer à la liqueur une réaction franchement acide, on obtient par évaporation des cristaux très nets de phosphate acide, à réaction acide, $\text{PhO} \cdot (\text{OH})^2 \cdot \text{OK}$.

Enfin le phosphate acide, $\text{PhO} \cdot (\text{OH})^2 \cdot \text{OK}$, chauffé au-dessus de 100° , perd une molécule d'eau et se change en métaphosphate, $\text{PhO}^2 \cdot \text{OK}$, à réaction alcaline.

Il est à remarquer que le pyrophosphate de sodium, $\text{Ph}^2\text{O}'\text{Na}^4$, obtenu par la calcination du phosphate intermédiaire $\text{PhO} \cdot \text{OH} \cdot (\text{ONa})^2$, ne s'hydrate pas au contact de l'eau, mais qu'il garde son individualité.

En ajoutant une solution alcoolique de potasse à une solution d'acide phosphorique jusqu'à disparition presque complète de la réaction acide, puis en additionnant le liquide d'une quantité d'alcool suffisante pour produire un trouble laiteux, on voit, après vingt-quatre heures, se séparer un sirop épais, acide, qui se compose d'un mélange de sel intermédiaire

et de sel acide, $\text{PhO}^3\text{K}^2\text{H}$ et PhO^4KH^2 . Le sirop étant évaporé dans une capsule de platine et le résidu étant calciné, on a un mélange de pyrophosphate et d'une modification insoluble de métaphosphate. Les deux sels se laissent séparer par l'eau, qui dissout le pyrophosphate. Dans ce cas, la solution de ce dernier a une réaction alcaline et peut être bouillie sans qu'il y ait transformation du pyrophosphate en phosphate intermédiaire; mais il suffit d'y ajouter de la potasse et de concentrer à l'ébullition pour provoquer le phénomène d'hydratation.

La solution de pyrophosphate, étant évaporée à consistance sirupeuse et placée sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique concentré, se prend en une masse incolore, brillante, formée d'aiguilles dont la composition est représentée par la formule $\text{Ph}^2\text{O}^7\text{K}^4 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$.

La première molécule d'eau est éliminable à 100° , la seconde à 180° et la troisième à 500° seulement.

Le sel anhydre, $\text{Ph}^2\text{O}^7\text{K}^4$, est fusible en une masse incolore déliquescence : dissous dans l'acide acétique, il donne une solution d'où l'alcool sépare, sous forme de sirop épais, un pyrophosphate acide et déliquescence répondant à la formule $\text{Ph}^2\text{O}^7\text{K}^3\text{H}^2$.

Le métaphosphate vitreux et soluble, formé par l'action d'une température voisine de 200° sur le phosphate acide $\text{PhO}^3\text{H}^3\text{K}$, ne peut être fondu à une température élevée sans éprouver de modification. Dans ce cas, la masse vitreuse fondue devient opaque par refroidissement et refuse ensuite de se dissoudre.

Le même produit insoluble a été obtenu en fondant 2 parties de chlorate de potasse avec 1 partie d'acide phosphorique sirupeux, puis en calcinant et faisant digérer le résidu avec de l'eau; il reste une poudre blanche insoluble.

Le métaphosphate de cuivre dit *de Maddrell*, insoluble dans l'eau et les acides étendus, qui se forme par l'évaporation d'une solution d'azotate cuivrique additionnée d'acide phosphorique et par calcination du résidu à 516° , étant mis en digestion avec du sulfhydrate de potasse dissous, SHK , donne du sulfure de cuivre insoluble et une solution d'où l'alcool précipite un sirop susceptible de cristalliser. Les cristaux sont très solubles, à réaction neutre et de saveur salée, amère; ils répondent à la formule $\text{Ph}^2\text{O}^6\text{K}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$ (dimétaphosphate). Une calcination modérée le rend insoluble. Fondu au rouge, il donne une masse vitreuse qui, par refroidissement, se change en un produit cristallin, insoluble dans l'eau et les acides étendus.

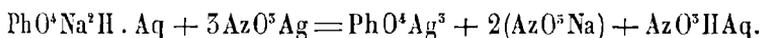
Le trimétaphosphate de potassium, $\text{Ph}^3\text{O}^9\text{K}^5$, se présente sous la forme de prismes très solubles.

L'étude des *phosphates sodiques* a donné lieu à des observations analogues.

Le phosphate intermédiaire de soude, ou phosphate ordinaire, $\text{PhO}^{\text{I}}\text{Na}^{\text{I}}\text{H} + 12\text{H}^{\text{I}}\text{O}$, se forme par neutralisation, au moyen du carbonate de soude, d'une solution d'acide phosphorique. La solution, rendue neutre au papier réactif, est additionnée d'un petit excès de carbonate sodique, puis évaporée à cristallisation.

On peut aussi traiter 8 parties de cendre d'os, pulvérisée et délayée dans 32 parties d'eau, par 6 parties d'acide sulfurique monohydraté. Après évaporation, on sépare le sulfate de chaux, on étend à 48 parties et on neutralise par un léger excès de carbonate de soude. Après concentration et refroidissement du liquide filtré, il se dépose des prismes rhombiques, efflorescents, à réaction alcaline, de saveur fraîche et salée, solubles dans 4 parties d'eau à la température ordinaire.

Les solutions de phosphate intermédiaire absorbent l'acide carbonique et précipitent en jaune par le nitrate d'argent; l'eau mère du précipité est acide :



Le phosphate intermédiaire $\text{PhO}^{\text{I}}\text{Na}^{\text{I}}\text{H} \cdot 12\text{H}^{\text{I}}\text{O}$, étant chauffé, fond dans son eau de cristallisation et, lorsque celle-ci est éliminée, il reste du phosphate, $\text{PhO}^{\text{I}}\text{Na}^{\text{I}}\text{H}$, anhydre. A la température rouge, 2 molécules de ce sel se soudent avec élimination d'une molécule d'eau, pour constituer le pyrophosphate $\text{Ph}^{\text{II}}\text{O}^{\text{I}}\text{Na}^{\text{I}}$.

Une solution saturée à chaud de phosphate intermédiaire dépose à 30° un sel contenant 7 molécules d'eau de cristallisation, $\text{PhO}^{\text{I}}\text{Na}^{\text{I}}\text{H} \cdot 7\text{H}^{\text{I}}\text{O}$.

Une solution de phosphate intermédiaire chauffée et évaporée avec un excès d'hydrate sodique fournit par refroidissement des prismes à 6 pans de *phosphate tribasique*, $\text{PhO}^{\text{I}}\text{Na}^{\text{I}} \cdot 12\text{H}^{\text{I}}\text{O}$; ces cristaux sont inaltérables à l'air. Leur solution absorbe l'acide carbonique. Les acides les plus faibles lui enlèvent le tiers du sodium et le ramènent à l'état de phosphate disodique. Le pyrophosphate $\text{Ph}^{\text{II}}\text{O}^{\text{I}}\text{Na}^{\text{I}}$ chauffé avec du carbonate de soude se change également en phosphate trisodique.

Le *phosphate acide*, $\text{PhO}^{\text{I}}\text{Na}^{\text{II}} \cdot \text{H}^{\text{I}}\text{O}$, se prépare en ajoutant à une solution de phosphate intermédiaire une solution d'acide phosphorique normal en quantité suffisante pour que le liquide ne précipite plus par le chlorure de baryum. Ce sel peut cristalliser sous deux formes, qui sont des prismes rhombiques droits, l'un de 95° 54', l'autre de 78° 50'.

On l'obtient également en ajoutant de l'alcool à une solution de phosphate intermédiaire additionnée d'acide azotique.

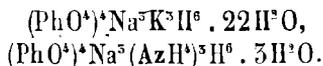
Avec le nitrate d'argent ses solutions donnent également un précipité

jaune de phosphate tribasique :



Le phosphate bisodique se combine molécule à molécule au phosphate acide et donne le sel $(\text{PhO}^{\cdot})^2\text{Na}^{\cdot}\text{H}^{\cdot} \cdot 5\text{H}^{\cdot}\text{O}$. Si la cristallisation de ce sel se fait à basse température, il contient 15 molécules d'eau de cristallisation.

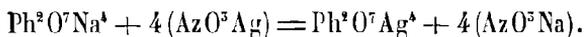
On connaît également des sels doubles de potassium et de sodium de ce type :



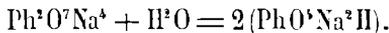
Pyrophosphate de sodium. — On connaît un sel neutre $\text{Ph}^2\text{O}^{\cdot}\text{Na}^{\cdot}$ et un sel acide $\text{Ph}^2\text{O}^{\cdot}\text{Na}^{\cdot}\text{H}^{\cdot}$.

Pour préparer le sel neutre, on calcine au rouge le phosphate intermédiaire desséché. En reprenant par l'eau, on obtient une solution à réaction alcaline qui, après concentration, dépose des cristaux non efflorescents, moins solubles que ceux du phosphate intermédiaire et contenant 10 molécules d'eau de cristallisation, $\text{Ph}^2\text{O}^{\cdot}\text{Na}^{\cdot} \cdot 10\text{H}^{\cdot}\text{O}$.

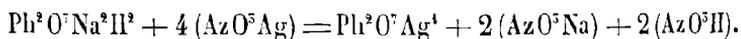
Le pyrophosphate neutre dissous donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc, $\text{Ph}^2\text{O}^{\cdot}\text{Ag}^{\cdot}$, soluble dans un excès de pyrophosphate de sodium, par suite de la formation d'un sel double :



Le liquide reste neutre. La solution de pyrophosphate neutre additionnée d'acide azotique et maintenue quelque temps en ébullition se convertit en une solution de phosphate intermédiaire :

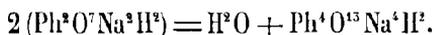


Le pyrophosphate acide, $\text{Ph}^2\text{O}^{\cdot}\text{Na}^{\cdot}\text{H}^{\cdot}$, se présente sous la forme d'une poudre cristalline, qui se dépose lorsqu'on verse de l'alcool dans une solution acétique de pyrophosphate neutre. La solution de ce sel est acide et peut être bouillie sans qu'elle éprouve de modification; elle donne avec le nitrate d'argent un précipité de pyrophosphate neutre d'argent :



Le pyrophosphate acide chauffé à 220° perd la moitié de l'hydrogène

qu'il contient, sous forme d'eau :



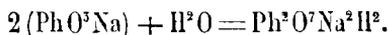
Métaphosphate de sodium. — Le métaphosphate, PhO^5Na , a été obtenu sous plusieurs modifications, connues sous les noms de métaphosphate vitreux ou sel de Graham, de métaphosphate cristallin ou sel de Fleitmann, de métaphosphate insoluble ou sel de Maddrell.

Pour obtenir la modification vitreuse, on chauffe progressivement, jusqu'à fusion au rouge du résidu, soit le phosphate acide, $\text{PhO}^4\text{NaH}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$, soit le sel de phosphore, $\text{PhO}^4\text{Na}(\text{AzH}^4) \text{H} \cdot 4 \text{H}^2\text{O}$.

La masse fondue et brusquement refroidie se solidifie en un produit vitreux. On peut aussi chauffer rapidement au rouge un mélange de pyrophosphate neutre de sodium et de chlorhydrate d'ammoniaque. Il se dégage de l'ammoniaque et il reste un mélange de sel marin et de métaphosphate. Le sel marin est ensuite éliminé par ébullition de la masse avec de l'alcool étendu.

Cette modification se présente sous la forme d'un corps transparent, vitreux, très soluble dans l'eau et déliquescent, insoluble dans l'alcool, à réaction faiblement acide.

La solution évaporée ne donne pas de cristaux, mais se dessèche sous la forme d'une masse transparente, ressemblant à de la gomme arabique, qui retient un peu plus de 1/2 molécule d'eau. En présence de l'eau et à 150°, le métaphosphate vitreux fixe de l'eau et se convertit en pyrophosphate acide :



Avec les solutions neutres et moyennement étendues des sels alcalino-terreux, terreux et métalliques, il donne des précipités insolubles, demi-fluides ou mous. Le sel de chaux ainsi formé offre la consistance de la térébenthine de Venise.

La modification cristallisée prend naissance par refroidissement lent du métaphosphate vitreux et fondu en quantités notables. Le produit cristallin se dissout dans l'eau et la solution se partage en deux couches, dont la plus importante contient la modification cristallisée dissoute.

On arrive au même résultat en chauffant avec précaution le sel de phosphore et en arrêtant l'action de la chaleur alors que le produit est encore assez notablement acide. Le résidu est pulvérisé et chauffé à nouveau, en ayant soin de remuer constamment pour éviter l'agglomération et de terminer l'opération avant la disparition complète de l'acidité.

La solution de la modification cristallisable, étant évaporée à 30° dans

des vases plats, fournit des prismes rhombiques obliques $\text{PhO}^3\text{Na} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, de saveur fraîche et salée, solubles dans 4 1/2 parties d'eau. Cette solution ne se modifie pas à la température ordinaire, mais par l'ébullition elle devient acide et se change par fixation d'eau en une solution de phosphate acide, PhO^4NaH^2 . Le métaphosphate cristallisé est insoluble dans l'alcool.

La modification insoluble, sel de Maddrell, se forme dans les conditions suivantes :

On fond ensemble 2 parties d'azotate de sodium et 1 partie d'acide phosphorique sirupeux, PhO^4H^2 . La masse est ensuite mise en digestion avec de l'eau. Il reste une poudre blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides.

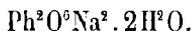
On chauffe le sel de phosphore, $\text{PhO}^4\text{Na}(\text{AzH}^3)\text{H} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$, jusqu'à perte de réaction acide, mais sans provoquer la fusion. En traitant par l'eau, on sépare la modification soluble de la modification insoluble formée en même temps.

En général, on obtient le même produit en chauffant vers 356° les sels de soude à acides volatils avec un excès d'acide phosphorique sirupeux, ou encore le phosphate de soude intermédiaire avec une quantité suffisante d'acide phosphorique.

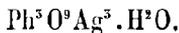
Le métaphosphate de cuivre traité par une solution de sulfhydrate de sodium donne un sel cristallisé de formule $\text{PhO}^3\text{Na} \cdot \text{H}^2\text{O}$, qui diffère du métaphosphate cristallisé $\text{PhO}^3\text{Na} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, décrit plus haut. La chaleur le convertit en modification insoluble.

Fleitmann a cherché à expliquer par des phénomènes de condensation les différences observées entre les métaphosphates obtenus par diverses méthodes.

Il considère le sel $\text{PhO}^3\text{Na} \cdot \text{H}^2\text{O}$ comme un dimétaphosphate :

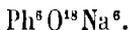


La modification cristallisée $\text{PhO}^3\text{Na} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ serait un trimétaphosphate, $\text{Ph}^3\text{O}^3\text{Na}^3 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$, donnant par double décomposition un sel d'argent :



La modification insoluble (sel de Maddrell) répondrait à la formule d'un métaphosphate simple, PhO^3Na .

Enfin le sel vitreux de Graham serait un hexamétaphosphate :

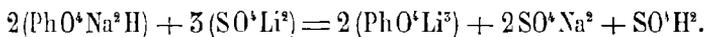


Fleitmann signale encore l'existence d'un métaphosphate donnant

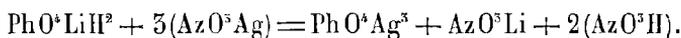
des solutions visqueuses et incristallisables, qu'il considère comme un tétramétaphosphate, $\text{Ph}^4\text{O}^{12}\text{Na}^4$.

Le même savant a obtenu deux autres sels, l'un $\text{Ph}^4\text{O}^{15}\text{Na}^6$, l'autre $\text{Ph}^{10}\text{O}^{31}\text{Na}^{18}$, en fondant dans des proportions convenables du pyrophosphate neutre anhydre et du métaphosphate vitreux; la masse est pulvérisée, traitée par l'eau bouillante aussi rapidement que possible et sa solution est évaporée au-dessus de l'acide sulfurique. Dans la préparation du sel $\text{Ph}^4\text{O}^{15}\text{Na}^6$ on emploie 100 parties de pyrophosphate et 76,9 de métaphosphate; la masse cristalline est grenue et forme de minces lamelles incolores, $\text{Ph}^4\text{O}^{15}\text{Na}^6 \cdot 18 \text{H}^2\text{O}$.

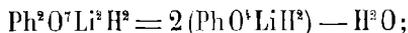
Phosphates de lithine. — Lorsque à une solution moyennement concentrée d'un sel de lithine on ajoute du phosphate de soude intermédiaire, on voit se former assez rapidement à chaud un précipité cristallin de phosphate tribasique, $\text{PhO}^4\text{Li}^3 \cdot \text{Aq}$:



Le phosphate acide PhO^4LiH^2 peut se préparer en dissolvant le phosphate trilithique dans un acide minéral volatil, puis en chassant l'excès d'acide par la chaleur; le résidu dissous donne par cristallisation le sel acide. On peut aussi dissoudre du carbonate de lithine dans un excès d'acide phosphorique, évaporer le liquide séparé par filtration du sel basique; ou bien encore mélanger des solutions d'acétate de lithine et d'acide phosphorique. Le phosphate acide cristallise en gros cristaux déliquescents, à réaction acide, donnant en solution avec le nitrate d'argent un précipité de phosphate triargentique:



Ce sel, chauffé à 200°, se convertit en pyrophosphate acide:



enfin ce pyrophosphate perdant une molécule d'eau au rouge se change en un métaphosphate vitreux, soluble, dont les solutions précipitent par le chlorure de baryum et par l'azotate d'argent (en blanc).

Une solution de phosphate acide de lithine et de carbonate de soude donne un sel cristallin dont la composition répond à la formule

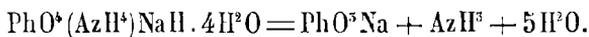


Phosphates d'ammoniaque. — L'acide phosphorique normal, PhO^4H^3 , saturé en solution par l'ammoniaque ou le carbonate d'ammoniaque,

donne par évaporation, si l'on a soin de maintenir le liquide alcalin par des additions d'ammoniaque, de gros cristaux, à réaction alcaline, de formule $\text{PhO}^4(\text{AzH}^4)^2\text{H}$; ils s'effleurissent à l'air, en perdant de l'ammoniaque et en se convertissant en sel acide $\text{PhO}^4(\text{AzH}^4)\text{H}^2$. Si à une solution concentrée de phosphate biammonique on ajoute de l'ammoniaque caustique, celle-ci se prend en un magma cristallin, formé par un sel triammonique, $\text{PhO}^4(\text{AzH}^4)^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, peu soluble.

Tous ces phosphates sont ramenés par la calcination à l'état d'acide métaphosphorique, PhO^3H .

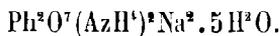
Le *sel de phosphore*, $\text{PhO}^4(\text{AzH}^4)\text{NaH} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$, ou phosphate intermédiaire double de sodium et d'ammonium, se prépare en dissolvant 6 à 7 parties de phosphate de soude cristallisé, $\text{PhO}^4\text{Na}^2\text{H} \cdot 12\text{H}^2\text{O}$, et 1 partie de sel ammoniac dans 2 parties d'eau bouillante. Le sel de phosphore cristallise par refroidissement. La calcination le convertit en métaphosphate de sodium facilement fusible :



Le pyrophosphate d'ammoniaque ne peut être obtenu que par combinaison directe de l'acide pyrophosphorique avec l'ammoniaque. On ajoute de l'alcool et l'on voit se former au bout de vingt-quatre heures un dépôt de cristaux en feuillets, solubles et à réaction alcaline, de pyrophosphate neutre d'ammoniaque, $\text{Ph}^2\text{O}^7(\text{AzH}^4)^4$.

Ces cristaux dissous dans l'acide acétique fournissent après addition d'alcool un dépôt sirupeux, épais, susceptible de se prendre au bout d'un certain temps en une masse de cristaux nacrés de pyrophosphate acide, $\text{Ph}^2\text{O}^7(\text{AzH}^4)^2\text{H}^2$.

On connaît aussi le pyrophosphate double de soude et d'ammoniaque :



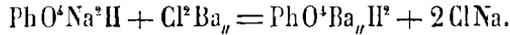
La modification vitreuse du métaphosphate d'ammoniaque n'est connue qu'à l'état de solution.

La modification cristallisée de Fleitmann (dimétaphosphate) se prépare en faisant digérer la modification correspondante du sel cuivrique avec du sulphydrate d'ammoniaque. Le liquide filtré est additionné d'alcool qui précipite le sel en question; il est soluble dans 15 parties d'eau froide. Ce sel se convertit à 250°, sans perte de poids, en métaphosphate insoluble.

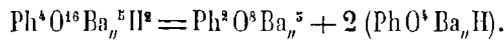
Le trimétaphosphate d'ammoniaque, $\text{Ph}^3\text{O}^9(\text{AzH}^4)^3$, cristallise en prismes très solubles.

Phosphates barytiques. — Le chlorure de baryum précipite les

solutions de phosphate intermédiaire de sodium. Le précipité, qui est cristallin, lamelleux, peu soluble dans l'eau pure, soluble à la faveur d'un acide fort ou de sel ammoniac, représente le phosphate intermédiaire $\text{PhO}^4\text{Ba}_n\text{H}$, obtenu d'après l'équation



La solution de ce phosphate barytique dans l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique, étant additionnée de la dose d'ammoniaque nécessaire pour provoquer une précipitation, donne le sel



Avec un excès d'ammoniaque, ce dernier sel est converti en phosphate tribasique, $(\text{PhO}^4)^3\text{Ba}_n^5$, qui résulte aussi de la double décomposition entre le chlorure de baryum et le phosphate trisodique, PhO^4Na^3 .

Le phosphate intermédiaire $\text{PhO}^4\text{Ba}_n\text{H}$ dissous dans l'acide phosphorique normal fournit par évaporation des cristaux de phosphate acide, $(\text{PhO}^4)^3\text{Ba}_n\text{H}^3$, à réaction acide et que l'eau en excès dédouble en acide phosphorique et en phosphate intermédiaire.

Par addition d'alcool à la solution du phosphate intermédiaire dans l'acide phosphorique normal on précipite un autre sel acide, répondant à la formule $(\text{PhO}^4)^3\text{Ba}_n\text{H}^3 \cdot 2(\text{PhO}^4\text{Ba}_n\text{H}^2)$.

Le pyrophosphate barytique, $\text{Ph}^2\text{O}^7\text{Ba}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$, obtenu par double décomposition entre le chlorure de baryum et le pyrophosphate neutre de sodium, constitue un précipité amorphe, insoluble dans un excès de pyrophosphate sodique, ainsi que dans le chlorhydrate d'ammoniaque et l'acide acétique, soluble dans l'acide azotique, l'acide chlorhydrique et un grand excès d'acide pyrophosphorique.

Une solution de métaphosphate de sodium vitreux donne avec le chlorure de baryum un précipité gélatineux, se desséchant sous la forme d'une masse translucide, cassante et qui, par ébullition avec l'eau, se transforme peu à peu en phosphate acide soluble.

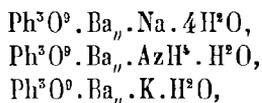
Il est à remarquer qu'une solution de métaphosphate barytique dans l'acide chlorhydrique ne donne pas de précipité de sulfate de baryte par l'acide sulfurique. Il en est de même pour un mélange d'acide chlorhydrique, de métaphosphate de sodium et de chlorure de baryum. Le sulfate de baryte ne se forme qu'après une ébullition prolongée, qui transforme le métaphosphate en phosphate.

En dissolvant le carbonate de baryte dans un excès d'acide phosphorique normal, évaporant à sec et chauffant à 316° , on obtient une poudre blanche, insoluble dans l'eau et les acides étendus, décompo-

sable par l'acide sulfurique concentré. L'on envisage ce sel comme représentant la modification insoluble des métaphosphates (modification de Maddrell).

Pour préparer la modification cristallisée ou trimétaphosphate, on dissout 1 partie de trimétaphosphate de soude cristallisé dans 10 à 15 parties d'eau et l'on ajoute une solution saturée de 2 à 3 parties de chlorure de baryum. Le liquide séparé par filtration du précipité laisse déposer au bout de quelque temps de beaux prismes clinorhombiques répondant à la formule $(\text{Ph}^{\circ}\text{O})^2\text{Ba}_n \cdot 6\text{H}^{\circ}\text{O}$. Ceux-ci perdent 2 molécules d'eau sous l'influence de la chaleur, en devenant insolubles dans l'eau et dans les acides.

On a aussi décrit les trimétaphosphates doubles



qui se présentent sous la forme de petits cristaux peu solubles.

Phosphates de strontiane. — Les phosphates ordinaires s'obtiennent dans les mêmes conditions que ceux de baryte.

Le pyrophosphate se précipite à froid sous forme amorphe. En chauffant le liquide au sein duquel il s'est formé, le dépôt amorphe se convertit en petits cristaux $\text{Ph}^{\circ}\text{O}^{\circ}\text{Sr}_n \cdot \text{H}^{\circ}\text{O}$, analogues au pyrophosphate de baryum.

En fait de métaphosphate on ne connaît que la modification insoluble de Maddrell. Elle s'obtient comme celle de baryum.

Phosphates calciques. — On connaît les trois variétés de phosphates ordinaires : $\text{PhO}^{\circ}\text{Ca}_n\text{H}$, $(\text{PhO}^{\circ})^2\text{Ca}_n\text{H}^{\circ}$, $(\text{PhO}^{\circ})^2\text{Ca}_n^{\circ}$.

Le phosphate intermédiaire $\text{PhO}^{\circ}\text{Ca}_n\text{H}$ se trouve cristallisé dans la nature, avec 2 molécules d'eau de cristallisation, dans le bois du *Tectonia grandis*, arbre qui croît dans l'archipel Indien; on le rencontre aussi sous cette forme dans certaines concrétions trouvées dans le voisinage des reins des esturgeons de la mer Caspienne.

Le carbonate de chaux arrosé avec une solution d'acide phosphorique normal se convertit, à la température ordinaire, en une poudre cristalline offrant également la composition $\text{PhO}^{\circ}\text{Ca}_n\text{H} \cdot 2\text{H}^{\circ}\text{O}$.

Si la réaction est faite à 100°, le phosphate intermédiaire obtenu ne renferme que 1/2 molécule d'eau, $2(\text{PhO}^{\circ}\text{Ca}_n\text{H}) \cdot \text{H}^{\circ}\text{O}$, et offre l'apparence de petits cristaux brillants. L'eau mère du phosphate à 2 molécules d'eau portée à 100° dépose également le sel à 1/2 molécule.

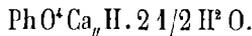
En mélangeant des solutions de chlorure de calcium et de phosphate intermédiaire de sodium, on précipite également du phosphate calcique

intermédiaire, tantôt amorphe et hydraté si l'on opère à froid, tantôt cristallin avec 2 molécules d'eau si l'on ajoute la solution de chlorure de calcium à une solution de phosphate de soude ordinaire fortement acidulée avec de l'acide acétique.

Le phosphate intermédiaire est très peu soluble dans l'eau.

Par l'ébullition avec l'eau, il se scinde en phosphate acide qui se dissout et en phosphate tricalcique qui reste insoluble. Il est soluble dans les acides. Les acides minéraux forts le transforment en phosphate acide.

L'eau chargée d'acide carbonique le dissout sensiblement; la solution abandonnée à elle-même dépose des lames rhomboïdales contenant

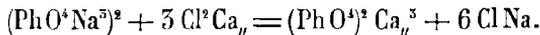


Les solutions de sel ammoniac augmentent la solubilité du phosphate intermédiaire. Beaucoup de matières organiques agissent de même.

La calcination le convertit en pyrophosphate calcique.

Le phosphate tricalcique $(\text{PhO}^4)^2\text{Ca}_3$ est très répandu dans les règnes animal et végétal, ainsi que dans le règne minéral, où il forme des dépôts souvent importants. On le rencontre associé à du fluorure et à du chlorure de calcium (apatite). Artificiellement on peut le préparer au moyen de l'un des procédés suivants :

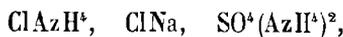
1° Mélange de solutions équivalentes de chlorure de calcium et de phosphate tribasique de soude :



2° Précipitation d'une solution d'acide phosphorique ou d'un phosphate alcalin par une solution de chlorure de calcium, avec le concours d'un excès d'ammoniaque caustique.

Les précipités sont gélatineux et translucides et retiennent assez énergiquement une partie de leur eau d'hydratation.

Le phosphate tribasique précipité est à peine soluble dans l'eau : 1 partie dans 12 500 parties d'eau. La présence de certains sels,

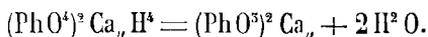


favorise la dissolution par suite de doubles décompositions.

Les acides solubles le dissolvent, en lui enlevant une partie de la chaux. Les solutions bouillantes des carbonates alcalins le transforment en phosphate alcalin soluble et en carbonate de chaux; à froid la réaction n'a pas lieu.

Le phosphate acide de chaux, $(\text{PhO}^4)^2 \text{Ca}_n \text{H}^4$, est très soluble. On l'obtient par évaporation des solutions de phosphates bi ou tricalciques dans l'acide phosphorique, l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique. Il se sépare en lamelles hygrométriques. Le phosphate tricalcique, $(\text{PhO}^4)^3 \text{Ca}_n^3$, traité par 2 molécules d'acide sulfurique, donne du phosphate acide et du sulfate de chaux, qu'il est difficile de séparer entièrement en raison de son insolubilité.

Par calcination au rouge, le phosphate acide est transformé en une masse translucide et insoluble de métaphosphate de chaux :



D'après Berzelius, l'addition d'alcool à une solution de phosphate basique ou de phosphate intermédiaire dans l'acide phosphorique fournit un précipité offrant la composition $(\text{PhO}^4)^5 \text{Ca}_n^2 \text{H}^6$, tandis que Raewsky lui attribue la formule $(\text{PhO}^4)^4 \text{Ca}_n^5 \text{H}^6$.

Lorsqu'on neutralise par un carbonate alcalin une solution contenant de la chaux et de l'acide phosphorique maintenus en dissolution par la présence d'un acide étranger, il se précipite du phosphate calcique intermédiaire. En neutralisant avec un grand excès d'ammoniaque, le précipité se compose de phosphate tribasique de chaux. L'excès d'acide phosphorique qui peut se trouver dans la solution reste combiné à l'ammoniaque. Si la chaux domine, on sépare ainsi la totalité de l'acide phosphorique.

Le *pyrophosphate de chaux* se sépare en flocons blancs par le mélange de solutions de chlorure de calcium et de pyrophosphate sodique. Il est insoluble dans un excès de ce dernier sel. L'eau saturée d'acide sulfureux le dissout; la liqueur dépose, à mesure que l'acide sulfureux est éliminé par la chaleur, des croûtes cristallines de pyrophosphate calcique à 3 molécules d'eau, $\text{Ph}^2 \text{O}^7 \text{Ca}_n^2 \cdot 3 \text{H}^2 \text{O}$, qui à 110° perdent 2 molécules d'eau; il reste le sel $\text{Ph}^2 \text{O}^7 \text{Ca}_n^2 \cdot \text{H}^2 \text{O}$.

Le pyrophosphate de chaux se dissout aisément dans les acides azotique et chlorhydrique. Sa solution dans l'acide acétique ne tarde pas à déposer des cristaux à 4 molécules d'eau, qu'on obtient également en versant goutte à goutte une solution de chlorure de calcium dans une solution bouillante de pyrophosphate sodique.

Le pyrophosphate acide de chaux, $(\text{Ph}^2 \text{O}^7) \text{Ca}_n \text{H}^2 \cdot 2 \text{H}^2 \text{O}$, obtenu en décomposant le sel neutre par une dose convenable d'acide oxalique, cristallise en tables rhombiques solubles.

On connaît plusieurs modifications de *métaphosphate de chaux* obtenues dans les mêmes circonstances que celles correspondantes du sel barytique.

Avec une solution de métaphosphate de soude vitreux le chlorure de calcium produit un précipité visqueux.

La modification insoluble (sel de Maddrell) se présente sous la forme d'une poudre insoluble dans l'eau et dans les acides étendus.

Le dimétaphosphate de soude et le chlorure de calcium fournissent un précipité cristallin $(\text{PhO}^3)_2 \text{Ca}_n \cdot 2\text{H}^2\text{O}$.

On a décrit un trimétaphosphate double de calcium et de sodium, $\text{Ph}^5\text{O}^9 \cdot \text{Ca}_n \cdot \text{Na} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, cristallisé en fines aiguilles assez solubles, ainsi qu'un trimétaphosphate de strontium et de sodium, $\text{Ph}^5\text{O}^9 \cdot \text{Sr}_n \cdot \text{Na} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$, cristallisé en prismes obliques assez solubles.

Phosphates de magnésie. — Le phosphate intermédiaire $\text{PhO}^3\text{Mg}_n\text{H}$ cristallise avec des quantités d'eau très variables, suivant les conditions dans lesquelles il prend naissance.

Le précipité floconneux et hydraté produit par le mélange de solutions concentrées de sulfate de magnésie et de phosphate bisodique, ce dernier étant en excès, se convertit peu à peu, au sein de la liqueur dans laquelle il s'est formé, en prismes minces, groupés en houppes, contenant $\text{PhO}^3\text{Mg}_n\text{H} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$. Si les liqueurs sont étendues, le dépôt ne se forme pas immédiatement et affecte tout de suite la forme de cristaux.

D'après Debray, le précipité que donne le phosphate d'ammoniaque dans une solution employée en excès de sulfate de magnésie, prend l'état cristallin au bout d'un certain temps. La composition est alors exprimée par la formule $\text{PhO}^3\text{Mg}_n\text{H} \cdot 1/2\text{H}^2\text{O}$, composition à laquelle on arrive aussi en chauffant à 100° le sel à 7 molécules d'eau. En traitant le carbonate de magnésie par une quantité d'acide phosphorique insuffisante pour le dissoudre, on obtient un phosphate intermédiaire, cristallisé, contenant $4\ 1/2$ molécules d'eau $\text{PhO}^3\text{Mg}_n\text{H} \cdot 4\ 1/2\text{H}^2\text{O}$.

Le liquide séparé de ces cristaux et chauffé à 100° dépose d'autres cristaux à 3 molécules d'eau, $\text{PhO}^3\text{Mg}_n\text{H} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$.

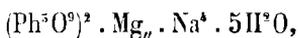
Le phosphate de magnésie intermédiaire bouilli avec de l'eau se scinde en acide phosphorique qui entre en solution et en phosphate tribasique restant sous la forme d'une poudre insoluble $(\text{PhO}^3)_3\text{Mg}_n^5 + 7\text{H}^2\text{O}$ ou $5\text{H}^2\text{O}$.

Au phosphate magnésien se rattache le phosphate ammoniaco-magnésien, $\text{PhO}^3\text{Mg}_n(\text{AzH}^4)6\text{H}^2\text{O}$, dont l'insolubilité presque absolue dans l'eau ammoniacale (1 partie dans 61 000 parties) permet l'application dans les dosages d'acide phosphorique. Le phosphate ammoniaco-magnésien se forme dans les conditions suivantes : On verse du phosphate de soude dans une solution acidulée de sel magnésien, puis on sursature le liquide par l'ammoniaque. Le précipité, d'abord floconneux, ne tarde pas à devenir cristallin. A 100° le sel perd 5 molécules d'eau. La der-

nière molécule ne se laisse pas chasser sans qu'il n'y ait aussi départ d'ammoniaque, avec production de pyrophosphate de magnésie.

Le trimétaphosphate de magnésie, $(\text{Ph}^3\text{O}^6)^2 \cdot \text{Mg}_{12} \cdot 12 \text{H}^2\text{O}$, cristallise en croûtes cristallines peu solubles.

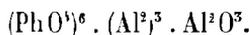
Le trimétaphosphate double de magnésium et de sodium,



forme des croûtes cristallines peu solubles.

Phosphates d'alumine. — On obtient un phosphate d'alumine de formule $(\text{PhO}^3)^2 (\text{Al}^3)_{12}$ en ajoutant une solution de phosphate de soude ordinaire à une solution d'un sel d'alumine, tant qu'il se forme un précipité et en calcinant le dépôt gélatineux qui se sépare.

Le précipité hydraté étant dissous dans l'acide chlorhydrique, si l'on ajoute à la solution un excès d'ammoniaque, on obtient un dépôt plus transparent et plus gélatineux que le premier qui, d'après Rammelsberg, correspondrait à la formule



Ces précipités, tant qu'ils sont hydratés, se dissolvent dans un excès d'acide phosphorique; la solution évaporée laisse un résidu fusible en une masse vitreuse. Ils sont eux-mêmes fusibles à haute température. L'acide acétique ne dissout les phosphates hydratés qu'à la température ordinaire; la liqueur chauffée laisse déposer la totalité du phosphate dissous. Les alcalis caustiques dissolvent également les phosphates d'alumine précipités, mais le précipité se reforme par addition de sel ammoniac.

Il résulte de là que le phosphate d'alumine peut facilement être confondu avec l'hydrate d'alumine. Les caractères de solubilité dans les divers réactifs étant les mêmes, on évite la confusion au moyen d'une solution nitrique de molybdate d'ammoniaque, qui donne un précipité jaune de phosphomolybdate d'ammoniaque avec les solutions acides de phosphate d'alumine.

Divers minéraux sont essentiellement composés de phosphates d'alumine hydratés : wavellite, gibbsite, kalsite, lazulite.

Le pyrophosphate de soude précipite les sels neutres d'alumine; le précipité calciné renferme $(\text{Ph}^2\text{O}^7)^2 \cdot (\text{Al}_{12})^2$.

Phosphates de glucine, $\text{PhO}^3 \text{Gl}_6 \cdot \text{H} \cdot 3 \text{H}^2\text{O}$. — Il se précipite par le phosphate de soude ordinaire d'une solution d'azotate de glucinium. $(\text{PhO}^3)^2 \text{Gl}_6 \cdot \text{Na}^4 \cdot (\text{AzH}^3)^2 \cdot 7 \text{H}^2\text{O}$ est un précipité cristallin, grenu, formé par addition de phosphate de soude à une solution d'azotate de glucine mélangée de chlorhydrate d'ammoniaque.

$\text{Ph}^2\text{O}^7 \cdot \text{Gl}_n^2 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$, précipité pulvérulent, blanc, obtenu avec une solution de pyrophosphate sodique réagissant sur une solution d'azotate de glucinium.

Phosphates manganoux. 1° *Phosphate trimanganoux*, $(\text{PhO}^4)^3 \text{Mn}_n^5 + 7\text{H}^2\text{O}$. — On précipite par le phosphate de soude ordinaire une solution de sulfate manganoux; le précipité est blanc, cristallin et perd 4 molécules d'eau à 140° : le reste de l'eau s'en va par calcination.

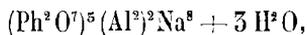
2° *Phosphate bimanganoux*, $\text{PhO}^4 \text{Mn}_n \text{H} + 5\text{H}^2\text{O}$. — Se sépare en cristaux grenus, lorsque à une solution de sulfate manganoux acidulé avec de l'acide acétique on ajoute du phosphate bisodique, jusqu'à ce que le précipité formé commence à devenir permanent et refuse de se dissoudre. Le liquide abandonné à lui-même dépose le sel intermédiaire, qui perd $2 \frac{1}{2}$ molécules d'eau à 120° et le reste à 200° . Par calcination au rouge on obtient du pyrophosphate manganoux. Le même phosphate intermédiaire à 3 molécules d'eau de cristallisation se sépare lorsqu'on porte à 70° une solution d'acide phosphorique que l'on a fait digérer avec du carbonate manganoux. Bouilli avec de l'eau, il se partage en phosphate trimanganoux insoluble et en phosphate acide soluble.

3° *Phosphate acide*, $(\text{PhO}^4)^2 \text{Mn}_n \text{H}^2 + 24\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux prismatiques solubles, obtenus par évaporation d'une solution de phosphate trimanganoux dans l'acide phosphorique normal.

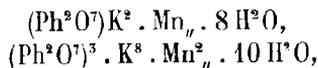
4° *Phosphate ammoniaco-manganoux*, $(\text{PhO}^4) \text{Mn}_n (\text{AzH}^3) \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Ce sel, qui n'a pas la composition du phosphate ammoniaco-magnésien, dont il diffère par 3 molécules d'eau de cristallisation en moins, se prépare de la façon suivante: On précipite dans une fiole du chlorure de magnésie par une solution de phosphate de soude; le précipité est dissous dans un excès d'acide chlorhydrique; la solution est chauffée, additionnée d'un excès d'ammoniaque et conservée à l'abri de l'air. Il se forme un précipité qui prend rapidement la forme de belles lamelles brillantes.

5° Le *pyrophosphate de manganèse* peut être obtenu en belles lamelles cristallines répondant à la formule $\text{Ph}^2\text{O}^7 \text{Mn}_n^2 + 3\text{H}^2\text{O}$ en dissolvant dans l'acide sulfureux aqueux le précipité amorphe que donne le pyrophosphate de soude dans les solutions manganouses et en chassant l'acide sulfureux par la chaleur.

Voici quelques formules de pyrophosphates doubles:



cristallisé en prismes microscopiques très solubles;



cristallisés et peu solubles.

Le pyrophosphate acide de manganèse, $\text{Ph}^2\text{O}^7 \cdot \text{Mn}_n\text{II}^2$, cristallise en prismes rhombiques solubles et se prépare en décomposant le sel neutre par une proportion convenable d'acide oxalique.

6° *Métaphosphate*. — La modification insoluble dans l'eau et les acides étendus (modification de Maddrell) s'obtient en chauffant à 316° un sel manganéux à acide volatil avec un excès d'acide phosphorique. C'est une poudre blanche, de formule $(\text{PhO}^3)^2\text{Mn}_n$. Par double décomposition avec le carbonate dissous il donne du dimétaphosphate de soude.

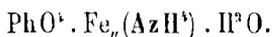
Le dimétaphosphate de manganèse, $(\text{Ph}^2\text{O}^6)^2\text{Mn}_n^2 + 8\text{H}^2\text{O}$, se forme par double décomposition entre le dimétaphosphate ammonique et le chlorure manganéux. Le mélange des deux sels dissous dépose peu à peu des cristaux ayant la composition donnée par la formule précédente.

Le trimétaphosphate de manganèse, $(\text{Ph}^3\text{O}^9)^2\text{Mn}_n^3 \cdot 11\text{H}^2\text{O}$, forme des petits cristaux incolores, peu solubles dans l'eau froide.

Phosphate ferreux. — Le phosphate tribasique se précipite sous la forme de flocons blancs par le mélange de solutions de sulfate ferreux et de phosphate intermédiaire de soude exemptes d'oxygène dissous. En versant peu à peu une solution de sulfate ferreux dans la solution de phosphate bisodique, on obtient un mélange de sel intermédiaire $\text{PhO}^4\text{Fe}_n\text{H}$ et de sel tribasique $(\text{PhO}^4)^2\text{Fe}_n^3$.

Le précipité blanc s'oxyde au contact de l'air, en devenant bleu par suite de la formation de phosphate ferrosferrique. Le phosphate ferreux $(\text{PhO}^4)^2\text{Fe}_n^3$ est incolore et insoluble dans l'eau pure, soluble au moment de sa précipitation dans un excès de sulfate ferreux et dans les acides minéraux étendus.

Si à une solution de fer dans l'acide chlorhydrique en léger excès on ajoute une solution de phosphate intermédiaire de soude, en opérant à chaud et l'abri de l'air, puis aussitôt après un excès d'ammoniaque, et si l'on conserve le liquide avec le précipité floconneux d'abord formé dans un vase bien bouché et complètement rempli, on voit le précipité floconneux se convertir en lamelles cristallines brillantes, de couleur verte. Celles-ci se laissent aisément filtrer et laver, sans subir d'oxydation. Leur composition est exactement celle du phosphate ammoniacomanganésien, le fer remplaçant le manganèse :



Le pyrophosphate de soude donne avec les solutions de sels ferreux un précipité blanc soluble dans un excès de sel ferreux, ainsi que dans un excès de pyrophosphate. En s'oxydant à l'air il se colore en vert, puis en brun.

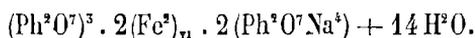
Le *trimétaphosphate ferreux*, $(\text{Ph}^5\text{O}^3)^2\text{Fe}_6^3 \cdot 12\text{H}^2\text{O}$, se présente sous la forme de petits cristaux incolores, peu solubles dans l'eau froide.

Phosphates ferriques. — Le phosphate intermédiaire de soude précipite les solutions ferriques neutres $(\text{SO}^4)^3(\text{Fe}^2)_{vi}$, en donnant du phosphate tribasique $(\text{PhO}^4)^3(\text{Fe}^2)_{vi}$.

Le phosphate ferrique se présente, après dessiccation, sous la forme d'une poudre blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides chlorhydrique ou sulfurique. Le phosphate ferrique est insoluble dans l'acide acétique; il en résulte que, si à une solution de ce sel dans un acide minéral on ajoute une quantité suffisante d'acétate de soude, tout le phosphate ferrique se sépare par l'action de la chaleur.

Le *pyrophosphate ferrique*, $(\text{Ph}^2\text{O}^7)^3 \cdot 2(\text{Fe}^2)_{vi} \cdot 9\text{H}^2\text{O}$, prend naissance par double décomposition entre un sel ferrique neutre et le pyrophosphate ferrique. Le précipité est blanc-jaunâtre, soluble dans les acides minéraux et un excès de pyrophosphate sodique, insoluble dans l'acide acétique, l'acide sulfureux et le sel ammoniac.

Le pyrophosphate ferrique forme avec le pyrophosphate sodique un sel double, soluble dans l'eau, précipitable par l'alcool et dans lequel les propriétés du fer sont masquées vis-à-vis de certains réactifs (saveur, ammoniacque et même sulfhydrate d'ammoniacque). La composition de ce sel double est donnée par la formule



Le *métaphosphate ferrique*, $(\text{PhO}^5)^6(\text{Fe}^2)_{vi}$, se prépare en évaporant un mélange de perchlorure de fer et d'acide phosphorique dissous et en chauffant le résidu à 516° . Poudre blanche, insoluble dans l'eau et les acides étendus, soluble dans l'acide sulfurique concentré.

Phosphate de cobalt. — Le *phosphate tribasique*, $(\text{PhO}^4)^2\text{Co}_6^3$, se forme par double décomposition entre un sel de cobalt neutre (sulfate, nitrate ou chlorure) et le phosphate de soude ordinaire. C'est un précipité de couleur rose, soluble dans l'acide phosphorique et dans l'ammoniacque. Le phosphate de cobalt du commerce possède cette composition et retient 8 molécules d'eau.

Le phosphate intermédiaire, $\text{PhO}^4 \cdot \text{Co}_6\text{H} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$, qui cristallise en minces lamelles, a été obtenu dans les conditions suivantes : On précipite une solution de chlorure de cobalt par un léger excès de phosphate de soude ordinaire. La moitié de la liqueur contenant le précipité en suspension est additionnée de la dose d'acide chlorhydrique strictement nécessaire pour dissoudre le dépôt, puis ajoutée à la seconde moitié. Au bout d'un certain temps le précipité floconneux se convertit en cristaux.

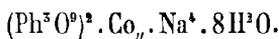
Si à une solution de sulfate de cobalt on ajoute un excès d'acide

phosphorique et si après évaporation on chauffe à 316°, on obtient la modification insoluble de métaphosphate de cobalt, $(\text{PhO}^2)^2\text{Co}_n$.

Phosphates de nickel. — Le phosphate de nickel, $(\text{PhO}^1)^2\text{Ni}_n \cdot 7\text{H}^2\text{O}$, et le métaphosphate (modification insoluble), $(\text{PhO}^2)^2\text{Ni}_n$, se forment dans les mêmes conditions que les sels correspondants de cobalt.

Le *pyrophosphate de nickel*, $(\text{Ph}^2\text{O}^7)\text{Ni}_n \cdot 6\text{H}^2\text{O}$, obtenu par double décomposition entre le pyrophosphate sodique et un sel de nickel, forme une poudre blanc-verdâtre, soluble dans un excès de pyrophosphate de soude, dans les acides minéraux et l'ammoniaque, ainsi que dans l'acide sulfureux. Cette dernière solution le dépose par l'ébullition en cristaux hydratés.

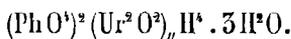
On a obtenu un trimétaphosphate double de nickel et de sodium cristallisé, $(\text{Ph}^5\text{O}^9)^2\text{Ni}_n\text{Na}^4 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$, et un composé analogue pour le cobalt,



Phosphates d'urane. — L'oxyde d'urane, Ur^2O^3 , joue dans ses combinaisons avec l'acide phosphorique le même rôle de protoxyde d'un radical bivalent, (Ur^2O^2) , que dans ses combinaisons avec les autres acides (azotate, sulfate, etc.).

En ajoutant de l'acide phosphorique à une solution d'acétate d'urane on obtient un précipité cristallin, de formule $\text{PhO}^4(\text{Ur}^2\text{O}^2)_n \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. Par double décomposition entre le nitrate d'urane et le phosphate de soude ordinaire on obtient un phosphate intermédiaire à 3 molécules d'eau. L'oxyde d'urane traité par une quantité insuffisante d'acide phosphorique fournit une masse jaune qui, bouillie avec de l'eau, se scinde en une partie soluble et en une partie insoluble. La dernière représente le phosphate intermédiaire précédent avec 1,5 molécule d'eau.

La partie dissoute fournit, par concentration au-dessus de l'acide sulfurique, des cristaux de phosphate acide :



Phosphate de chrome, $(\text{PhO}^1)^2(\text{Cr}^2)_n$. — Se forme par double décomposition entre un sel neutre de chrome (alun) et le phosphate de soude. Suivant les conditions, il renferme plus ou moins d'eau de combinaison.

Avec un sel de chrome et le pyrophosphate de soude on obtient du pyrophosphate de chrome, $(\text{Ph}^2\text{O}^7)^2(\text{Cr}^2)_n + 7\text{H}^2\text{O}$.

Le métaphosphate insoluble (modification de Maddrell), $(\text{PhO}^2)^2(\text{Cr}^2)_n$, s'obtient en dissolvant l'hydrate de chrome dans l'acide phosphorique et en chauffant à 316° le résidu de l'évaporation à sec.

Phosphates de zinc. — Le sel intermédiaire $\text{PhO}^3\text{Zn}_n \cdot \text{H}^2\text{O}$ se sépare

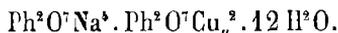
en lamelles cristallines brillantes lorsqu'on mélange des solutions étendues et chaudes de sulfate de zinc et de phosphate sodique ordinaire, en employant un excès de sel de zinc. Si, au contraire, le phosphate de soude domine, le dépôt est floconneux et constitué par du phosphate tribasique, $(\text{Ph O}^4)^2 \text{Zn}_n^3 \cdot 2 \text{H}^2 \text{O}$. Ces deux phosphates sont solubles dans l'ammoniaque, dans les solutions de chlorure d'ammonium et dans l'acide phosphorique.

Le pyrophosphate $\text{Ph}^2 \text{O}^7 \cdot \text{Zn}^2$ est blanc, insoluble dans l'eau et résulte d'une double décomposition.

Phosphates de cadmium, $(\text{Ph O}^4)^2 \text{Cd}_n^3$, $(\text{Ph}^2 \text{O}^7) \cdot \text{Cd}_n^2$. — Précipités blancs, obtenus par double décomposition entre un sel de cadmium et le phosphate ou le pyrophosphate sodiques.

Phosphates de cuivre. — Le précipité bleu-verdâtre qui résulte de la réaction du phosphate bisodique sur un sel cuivrique (sulfate) répond à la formule $(\text{Ph O}^4)^2 \text{Cu}_n^3 \cdot \text{Aq}$, tant que le sel cuivrique est en excès; dans le cas contraire, la composition tend vers la formule du sel intermédiaire $\text{Ph O}^4 \cdot \text{Cu}_n \text{H} \cdot \text{Aq}$. Les précipités sont solubles dans les acides minéraux étendus et dans l'ammoniaque.

Le pyrophosphate $\text{Ph}^2 \text{O}^7 \text{Cu}_n^2 \cdot 2 \text{H}^2 \text{O}$, obtenu par double décomposition sous la forme d'un précipité verdâtre devenant bleu à 100° , est également soluble dans les acides et dans l'ammoniaque, ainsi que dans un excès de pyrophosphate de soude, par suite de la formation d'un sel double :



Maddrell obtient le métaphosphate cuivrique, sous sa modification insoluble dans l'eau et les acides étendus, en mélangeant dans des proportions convenables (5 équivalents d'acide phosphorique pour 3 équivalents d'oxyde cuivrique) des solutions de nitrate de cuivre et d'acide phosphorique normal. On évapore à sec et l'on chauffe le résidu à 316° - 350° . La masse est ensuite épuisée par l'eau. Le sel reste sous la forme d'une poudre cristalline. Ce sel traité par une solution de sulfure de sodium fournit du dimétaphosphate de soude, $\text{Ph}^2 \text{O}^6 \text{Na}^2 \cdot 2 \text{H}^2 \text{O}$. En mélangeant des solutions concentrées de sulfate cuivrique et de dimétaphosphate de soude, on ne voit apparaître un précipité de métaphosphate de cuivre insoluble qu'après concentration ou addition d'alcool; en remplaçant le sulfate cuivrique par du chlorure, la séparation du métaphosphate insoluble se fait très vite.

Phosphates de plomb. — Le *phosphate tribasique*, $(\text{Ph O}^4)^2 \text{Pb}_n^3$, se sépare lorsqu'on ajoute du phosphate intermédiaire de soude à une solution d'acétate de plomb en excès. Le précipité blanc est insoluble dans l'acide acétique, soluble dans la potasse et dans l'acide azotique.

Le phosphate intermédiaire $\text{PhO}^{\text{I}}\text{Pb}^{\text{II}}$ se sépare à l'état cristallin lorsqu'on ajoute de l'acide phosphorique à une solution bouillante d'azotate de plomb.

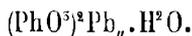
Le *pyrophosphate de plomb*, $\text{Ph}^{\text{II}}\text{O}^{\text{I}} \cdot \text{Pb}_n^{\text{II}} \cdot \text{H}^{\text{II}}\text{O}$, formé par double décomposition, constitue un précipité blanc amorphe, insoluble dans l'ammoniaque, dans l'acide acétique et dans l'acide sulfureux, soluble dans la potasse, dans l'acide azotique et dans un excès de pyrophosphate sodique, avec lequel il donne un sel double $(\text{Ph}^{\text{II}}\text{O}^{\text{I}}) \cdot \text{Pb} \cdot \text{Na}^{\text{I}}$.

On connaît plusieurs métaphosphates de plomb :

En évaporant un mélange d'oxyde de plomb et d'acide phosphorique en excès et en chauffant à 316° , on obtient une masse cristalline, formée de prismes enchevêtrés, englobés dans l'excès d'acide vitreux qu'on enlève par lavage. Ce sel est insoluble dans l'eau, mais assez soluble dans les acides; décomposé par une solution de sulfure de sodium, il fournit un métaphosphate de soude incristallisable, se rapprochant de la modification vitreuse.

Une solution de dimétaphosphate de soude, $(\text{Ph}^{\text{II}}\text{O}^{\text{I}}\text{Na}^{\text{I}} \cdot 24\text{H}^{\text{II}}\text{O})$, versée dans une solution d'azotate de plomb, donne lieu, à la longue, à la formation d'un dépôt cristallin de dimétaphosphate de plomb, $\text{Ph}^{\text{II}}\text{O}^{\text{I}} \cdot \text{Pb}_n^{\text{II}}$.

Avec le métaphosphate cristallisé de Fleitmann et Henneberg et l'azotate de plomb on obtient des petits cristaux répondant à la formule



Enfin le métaphosphate vitreux de Graham donne avec une solution d'acétate de plomb un précipité correspondant à la modification vitreuse.

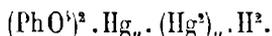
Phosphates d'étain. — Le phosphate de soude précipite en blanc les solutions de chlorures stanneux et stannique.

Phosphates mercuriques, $(\text{PhO}^{\text{I}})^2\text{Hg}_n^{\text{II}}$. Précipité blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide phosphorique et les acides minéraux, obtenu par double décomposition entre le phosphate sodique ordinaire et le nitrate mercurique.

Le pyrophosphate mercurique, $\text{Ph}^{\text{II}}\text{O}^{\text{I}}\text{Hg}_n^{\text{II}}$, est un précipité jaune, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides, formé par double décomposition entre le nitrate mercurique et le pyrophosphate de soude.

Phosphates mercureux. — L'azotate mercureux donne avec le phosphate de soude ordinaire un précipité blanc qui, bouilli avec de l'eau, devient gris par la mise en liberté de mercure. Le pyrophosphate de soude précipite les solutions de nitrate mercureux sous la forme d'une poudre blanche et dense, dont la composition est représentée par la formule $\text{Ph}^{\text{II}}\text{O}^{\text{I}}(\text{Hg}_n^{\text{II}})^2 \cdot \text{H}^{\text{II}}\text{O}$, soluble dans l'acide azotique et dans un excès de pyrophosphate de soude.

Le nitrate mercurosomercurique, $(\text{AzO}^5)^2 \cdot (\text{Hg}^2) + 2 \text{HgO}$, traité en poudre par une solution concentrée de phosphate bisodique, se convertit en un sel insoluble, jaune foncé, dont la composition répond à la formule

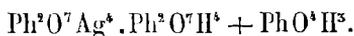


Phosphates d'argent. — Le précipité jaune que donne le phosphate bisodique dans les solutions de nitrate d'argent a pour formule $\text{PhO}^4 \text{Ag}^5$. Il se colore en noir sous l'influence de la lumière et se dissout aisément à la faveur des acides et de l'ammoniaque. Sa solution ammoniacale étant concentrée le dépose en grains cristallins.

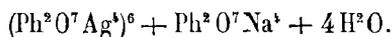
Dissous dans l'acide phosphorique, il donne, par évaporation ou par addition d'éther à la liqueur, des cristaux incolores de formule $\text{PhO}^4 \text{Ag}^2 \text{H}$, que l'eau dédouble en acide phosphorique libre et en phosphate tribasique.

Le pyrophosphate d'argent, $\text{Ph}^2 \text{O}^7 \text{Ag}^3$, est un précipité blanc, qu'on obtient par double décomposition entre le nitrate d'argent et le pyrophosphate sodique. Il se dissout aisément dans les acides et dans l'ammoniaque. Le pyrophosphate d'argent se dissout dans l'acide phosphorique ordinaire; la liqueur étant concentrée et maintenue longtemps à une température allant en croissant jusqu'à 180° dépose une poudre cristalline qui, lavée à l'alcool et à l'éther, présente la composition $\text{Ph}^2 \text{O}^7 \text{Ag}^3 \cdot \text{Ph}^2 \text{O}^7 \text{H}^3$.

L'eau mère sirupeuse de ces cristaux, traitée par l'éther et l'alcool, fournit des cristaux répondant à la formule



On a encore signalé l'existence d'un sel double :



On connaît les diverses modifications de métaphosphates d'argent; elles correspondent aux sels sodiques :

Le précipité que donne le nitrate d'argent avec le métaphosphate vitreux de Graham, rapidement filtré et exprimé, a pour composition $\text{PhO}^3 \text{Ag}$. Conservé au sein de la liqueur où il s'est formé, il se convertit en sel de formule $\text{Ph}^4 \text{O}^{12} \text{Ag}^3 \cdot \text{Ag}^2 \text{O}$. Il est soluble dans un excès de métaphosphate sodique. La chaleur le convertit en une masse visqueuse.

Le métaphosphate de soude cristallisé, ou trimétaphosphate, donne un dépôt nettement cristallin, $\text{Ph}^3 \text{O}^9 \text{Ag}^5 \cdot \text{H}^2 \text{O}$ (trimétaphosphate), formé de petits prismes transparents.

Le dimétaphosphate de soude fournit aussi un précipité cristallin de dimétaphosphate d'argent, moins soluble que le précédent.

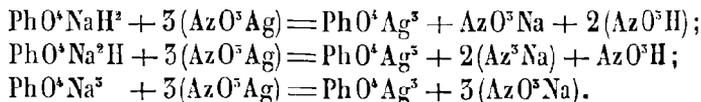
Le métaphosphate d'argent insoluble (modification Maddrell) prend naissance lorsqu'on maintient à 316° le résidu de l'évaporation d'une solution de nitrate d'argent dans l'acide phosphorique.

Il résulte de cet exposé des propriétés des principaux phosphates, pyrophosphates et métaphosphates, qu'au point de vue de la solubilité les orthophosphates du type PhO^4MH^2 sont solubles et à réaction acide; les phosphates des types $\text{PhO}^4\text{M}^2\text{H}$ et PhO^4M^3 ne sont solubles que pour les métaux alcalins. Les phosphates bimétalliques alcalins ont une faible réaction alcaline; les autres phosphates $\text{PhO}^4\text{M}^2\text{H}$ se dédoublent facilement, au contact de l'eau, en phosphate acide et en phosphate tribasique $4(\text{PhO}^4\text{M}_n\text{H}) = (\text{PhO}^4)_3\text{M}_n\text{H}^4 + (\text{PhO}^4)_2\text{M}_n^5$.

Par calcination on convertit les phosphates bimétalliques en pyrophosphates et les phosphates monométalliques en métaphosphates.

Les phosphates alcalins trimétalliques, PhO^4M^3 , ont une réaction fortement alcaline; l'acide carbonique enlève 1 équivalent de base et les ramène au type $\text{PhO}^4\text{M}^2\text{H}$.

L'argent et le plomb ont une grande tendance à former des sels trimétalliques. Ainsi le phosphate triargentique prend naissance par double décomposition entre le nitrate d'argent et un phosphate alcalin, que celui-ci soit mono, bi ou trimétallique. Dans les deux premiers cas la liqueur devient acide :



Les orthophosphates solubles donnent avec le nitrate de bismuth un précipité blanc, insoluble dans l'acide azotique étendu, PhO^4Bi_m .

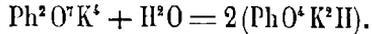
Les phosphates acides, autres que ceux des sels alcalins, donnent avec un excès d'ammoniaque un précipité de phosphate tribasique.

On reconnaît les phosphates en solution acide : par le précipité jaune qu'ils donnent avec une solution de molybdate d'ammoniaque additionnée d'un excès d'acide azotique; par le précipité blanc qu'ils donnent avec le nitrate de bismuth; si à une solution acide d'un phosphate on ajoute de l'acétate de soude, puis du perchlorure de fer, il se forme un précipité de phosphate ferrique.

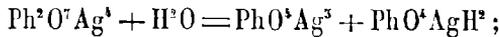
Les phosphates solides et secs chauffés avec un petit fragment de potassium ou de sodium, dans le fond d'un petit tube à essai, donnent un culot contenant du phosphore de potassium ou de sodium, qui dégage l'odeur aliacée caractéristique de l'hydrogène phosphoré sous l'influence de l'humidité.

Les pyrophosphates alcalins sont solubles et à réaction alcaline; les autres pyrophosphates sont insolubles. Les pyrophosphates alcalins, même en solutions étendues, précipitent les sels barytiques, calciques, plombiques et argentiques.

Chauffé avec de l'eau à 280°, le pyrophosphate de potassium se change en phosphate ordinaire bipotassique :

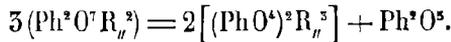


Dans les mêmes conditions, le pyrophosphate d'argent se dédouble en phosphate acide et phosphate tribasique :



réciiproquement, la solution de phosphate triargentique dans l'acide phosphorique, concentrée et additionnée d'éther, fournit du pyrophosphate d'argent.

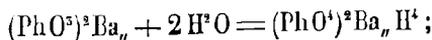
Lorsqu'on calcine un pyrophosphate dans un courant d'hydrogène, le résultat est différent suivant que l'oxyde est réductible par la chaleur seule, par l'hydrogène, ou irréductible. Dans le premier cas, on forme de l'eau, un métal libre et de l'acide métaphosphorique; dans le second, on voit apparaître un phosphure métallique; enfin, dans le troisième, il reste un phosphate tribasique et de l'anhydride phosphorique :



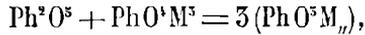
Les pyrophosphates se préparent : en déshydratant par la chaleur les phosphates bimétalliques; par double décomposition; en combinant l'acide pyrophosphorique à une base ou en le faisant réagir sur un carbonate; en chauffant un métaphosphate ou de l'acide phosphorique avec une proportion convenable d'oxyde ou de carbonate.

Par fusion de 1 molécule de pyrophosphate de soude avec 2 ou avec 8 molécules de métaphosphate du même métal, Fleitmann et Henneberg ont obtenu deux sels nouveaux : le premier, $\text{Ph}^4\text{O}^{15}\text{Na}^6$, dissous dans peu d'eau bouillante, cristallise par refroidissement avec 56 molécules d'eau; le second, également cristallisable, aurait pour formule $\text{Ph}^{10}\text{O}^{51}\text{Na}^{12}$. Ces deux types donnent, par double décomposition avec des sels métalliques, des sels insolubles de formules analogues.

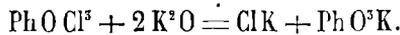
Les métaphosphates PhO^3M , prennent naissance par la calcination des orthophosphates monométalliques. Ils reviennent au type PhO^4M^3 par fixation d'eau ou de base (1 molécule) :



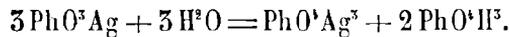
un alcali ou un carbonate alcalin agissent dans le même sens. On les obtient aussi par l'action de l'anhydride phosphorique sur un orthophosphate trimétallique :



ainsi que par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur l'oxyde anhydre de potassium :



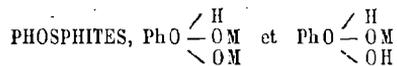
Les métaphosphates d'argent et de plomb sont convertis par l'eau en phosphate tribasique et en acide phosphorique :



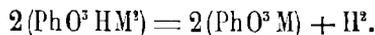
Les métaphosphates alcalins sont solubles, fusibles et incristallisables.

Les autres sont insolubles, souvent gélatineux, et se préparent par double décomposition.

Voir, pour les modifications des métaphosphates, ce qui est dit plus haut à propos du métaphosphate de sodium.



L'acide phosphoreux, PhO^3H^3 , est un acide bibasique, ne donnant que deux séries de sels. Les phosphites neutres alcalins, $\text{PhOH} \cdot (\text{OM})^2$, sont très solubles dans l'eau ; les autres phosphites neutres sont insolubles, tandis que les phosphites acides sont généralement solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Les phosphites solubles réduisent les sels d'or, d'argent et de mercure. La chaleur les décompose, avec formation d'un phosphate et dégagement d'hydrogène (phosphites neutres), ou d'hydrogène phosphoré (phosphites acides) :



On prépare les phosphites alcalins en neutralisant l'acide phosphoreux par un alcali. Les phosphites alcalins servent à former les autres, par double décomposition.

Phosphite neutre de potassium, PhO^3HK^3 . — Obtenu par neutralisation au moyen de la potasse caustique d'une solution d'acide phosphoreux et concentration de la solution ; sirop épais, avec traces de

cristallisation; selon Wurtz, il existerait aussi un phosphite acide de potassium.

Phosphite de sodium, $\text{PhO}^3 \text{HNa}^2$. — Soluble dans l'eau et l'alcool; cristallise difficilement en rhomboédres obtus. Se prépare comme le sel potassique.

Phosphite de baryte, $\text{PhO}^3 \text{HBa}_n$, $1/2 \text{H}^2\text{O}$. — Se dépose sous forme de croûtes cristallines d'un mélange de chlorure de baryum et de phosphite d'ammoniaque. Dissous dans l'acide phosphoreux, il donne, après évaporation de la liqueur à une douce chaleur au-dessus de l'acide sulfurique, une masse sirupeuse, qui dépose des grains cristallins du sel acide $(\text{PhO}^3 \text{H})^2 \text{Ba}_n \text{H}^4$, $1/2 \text{H}^2\text{O}$.

Phosphite d'ammoniaque. — Une solution d'acide phosphoreux saturée par l'ammoniaque fournit, après concentration, des prismes quadrangulaires et déliquescents qui perdent de l'ammoniaque par la chaleur, en laissant un résidu d'acide phosphoreux.

Phosphite manganoux, $(\text{PhO}^3 \text{H})^2 \text{Mn}_n \text{H}^2$. — Précipité rougeâtre, obtenu par addition de phosphite d'ammoniaque à une solution de sel manganoux.

Phosphite ferreux. — Précipité blanc, très altérable à l'air, formé par le phosphite d'ammoniaque avec les sels ferreux.

Phosphite de cobalt. — Précipité rouge, obtenu par double décomposition entre le phosphite d'ammoniaque et le chlorure de cobalt.

Phosphite de nickel. — Se prépare comme le phosphite de cobalt; il se présente sous forme de lamelles cristallines.

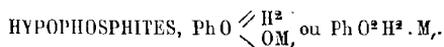
Phosphites d'aluminium et de chrome. — Ils ont été obtenus dans les mêmes conditions sous forme de précipités blanc et vert.

Phosphite de zinc, $(\text{PhO}^3 \text{H}) \text{Zn}_n$, $2,5 \text{H}^2\text{O}$. — Sel peu soluble, préparé par double décomposition comme le phosphite manganoux.

Phosphite de cadmium. — Précipité blanc, obtenu par double décomposition.

Phosphite de cuivre. — Précipité bleu.

Phosphite de plomb, $\text{PhO}^3 \text{H} \cdot \text{Pb}_n$. — Poudre blanche, insoluble, obtenue par double décomposition entre le phosphite d'ammoniaque et l'acétate de plomb. Il est soluble à froid dans l'acide azotique étendu.

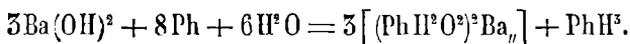


La plupart des hypophosphites sont solubles dans l'eau. Lorsqu'ils sont secs, ils ne s'altèrent pas à l'air; leurs solutions s'oxydent lentement. Les alcalis caustiques les transforment en phosphates, avec dégagement d'hydrogène : $\text{PhO}^2 \text{H}^2 \text{K} + 2 (\text{KOH}) = \text{PhO}^3 \text{K}^3 + \text{H}^2$.

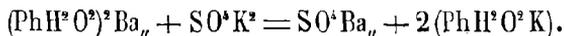
Le sous-acétate de plomb provoque également leur transformation en phosphite ou en phosphate, avec dégagement d'hydrogène; sous l'influence de la chaleur, ils se décomposent avec dégagement d'hydrogène phosphoré, en laissant soit un résidu de métaphosphate et de pyrophosphate, soit un résidu de phosphore et de métaphosphate.

Les hypophosphites sont colorés en bleu par le molybdate d'ammoniaque s'ils sont purs, et en vert s'ils contiennent des phosphates mélangés. Ils donnent, avec une solution acide de sulfate de cuivre, un précipité rouge d'hydrure de cuivre, qui dégage de l'hydrogène sous l'influence de la chaleur.

Les hypophosphites alcalino-terreux s'obtiennent en solutions par l'action à chaud d'une solution d'hydrate alcalino-terreux sur le phosphore :



L'hypophosphite de baryum ainsi formé, étant décomposé par l'acide sulfurique employé en quantités proportionnelles à la baryte dissoute, donne l'acide hypophosphoreux, qui, neutralisé par un oxyde, fournit d'autres hypophosphites. On peut aussi obtenir ceux-ci en précipitant par le sulfate correspondant une solution d'hypophosphite de baryum :



Les hypophosphites prennent encore naissance par l'action de l'hydrogène phosphoré sur certains sels métalliques. Les hypophosphites de potassium, de sodium et d'ammonium sont très solubles dans l'eau, déliquescents, difficilement cristallisables, solubles dans l'alcool. L'hypophosphite de baryum cristallise, lorsqu'on ajoute de l'alcool à sa solution aqueuse concentrée, sous la forme d'aiguilles prismatiques $(\text{PhH}^2\text{O}^2)^2\text{Ba}_n \cdot \text{H}^2\text{O}$, perdant 1 molécule d'eau à 100°. Le même sel se dépose anhydre en lames quadratiques d'une solution d'hypophosphite barytique dans l'acide hypophosphoreux.

L'hypophosphite de strontiane ressemble beaucoup au sel barytique. Il est très soluble dans l'eau et cristallise difficilement. L'hypophosphite de chaux, obtenu par l'action du phosphore sur un lait de chaux, cristallise en prismes obliques à 6 pans; il est soluble dans 6 parties d'eau froide, insoluble dans l'alcool. Sa composition correspond à celle d'un hypophosphite anhydre $(\text{PhO}^2\text{H}^2)^2\text{Ca}_n$. En précipitant les solutions par du carbonate de potasse ou de soude, on obtient des solutions d'hypophosphites alcalins exemptes de phosphates, tandis qu'en dissolvant le phosphore à chaud dans une lessive alcaline l'hypophosphite est toujours accompagné d'une proportion plus ou moins forte de phosphate.

L'*hypophosphite de magnésium*, $(\text{PhH}^2\text{O}^2)^2\text{Mg}_n \cdot 6\text{H}^2\text{O}$, se prépare par double décomposition en faisant bouillir une solution d'hypophosphite calcique avec de l'oxalate de magnésium. Ils cristallisent en octaèdres réguliers efflorescents.

L'*hypophosphite d'aluminium* est très soluble dans l'eau et reste sous la forme d'une masse gommeuse, transparente, par évaporation de la solution d'hydrate d'alumine dans l'acide hypophosphoreux.

L'*hypophosphite de manganèse*, obtenu comme celui de magnésium, reste sous la forme d'une masse amorphe, après évaporation de la solution aqueuse.

L'*hypophosphite ferreux* reste sous la forme d'une masse cristalline verte, lorsqu'on évapore la solution obtenue en attaquant la limaille de fer par l'acide hypophosphoreux aqueux.

L'*hypophosphite de cobalt*, $(\text{PhO}^2\text{H}^2)^2\text{Co}_n \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — Octaèdres réguliers, efflorescents, qui se forment en évaporant dans le vide sec une solution d'oxyde ou de carbonate de cobalt dans l'acide hypophosphoreux dissous.

L'*hypophosphite de nickel*. — S'obtient comme le sel de cobalt, mais cristallise moins aisément.

L'*hypophosphite de zinc*. — Cristaux indistincts, obtenus par évaporation d'une solution de zinc dans l'acide hypophosphoreux aqueux.

L'*hypophosphite de cadmium*. — Il cristallise par évaporation d'une solution de carbonate de cadmium dans l'acide hypophosphoreux.

L'*hypophosphite de cuivre*. — La solution est très altérable, par suite de la formation d'hydrure de cuivre.

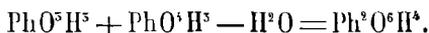
L'*hypophosphite de plomb*, $(\text{PhO}^2\text{H}^2)^2\text{Pb}_n$. — Il cristallise en prismes ou en lamelles. Insoluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude. Se prépare par neutralisation d'une solution d'acide hypophosphoreux au moyen du carbonate de plomb.

ACIDE HYPOPHOSPHORIQUE, $\text{Ph}^2\text{O}^6\text{H}^4$, et HYPOPHOSPHATES, $\text{Ph}^2\text{O}^6\text{M}^4$.

L'acide hypophosphorique, découvert assez récemment par Salzer, prend naissance dans les conditions où on obtient l'acide phosphatique de Pelletier.

Nous avons vu qu'en abandonnant à l'air humide des bâtons de phosphore, l'oxydation lente les transforme en un liquide acide qu'on avait d'abord envisagé comme contenant un acide particulier du phosphore, l'acide phosphatique. Plus tard on admit que l'acide phosphatique n'est qu'un mélange d'acide phosphoreux et d'acide phosphorique. M. Salzer est venu concilier ces deux opinions en montrant que, si dans l'oxyda-

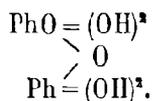
tion lente du phosphore au contact de l'air humide la majeure partie de cet élément est convertie en un mélange d'acides phosphoreux et phosphorique, une fraction cependant, un quinzième environ, sert à former un acide spécial, que l'on peut envisager comme résultant de l'union de molécules égales d'acides phosphoreux PhO^3H^5 et d'acide orthophosphorique PhO^3H^5 avec perte d'une molécule d'eau :



Salzer a pu isoler cet acide, en utilisant la faible solubilité de son sel de soude acide $\text{Ph}^2\text{O}^6\text{Na}^2\text{H}^2$. $6\text{H}^2\text{O}$, qui exige pour se dissoudre 45 parties d'eau froide et cristallise aisément.

Le sel de soude donne, par double décomposition avec l'acétate de plomb ou avec le chlorure de baryum, les hypophosphates insolubles de plomb ou de baryum. En décomposant le premier, mis en suspension dans l'eau, par l'hydrogène sulfuré ou le second par une dose équivalente d'acide sulfurique étendu, on met en liberté l'acide hypophosphorique. La solution filtrée est concentrée d'abord à chaud, puis à basse température. On obtient ainsi une masse sirupeuse, incristallisable. Sous l'influence des acides minéraux, l'acide hypophosphorique s'hydrate assez rapidement et se dédouble en un mélange d'acide phosphoreux et d'acide orthophosphorique.

Cette réaction fixe nettement sa constitution :



Les agents oxydants, lorsqu'ils ne sont pas à même de provoquer le dédoublement préalable en acides phosphoreux et phosphorique normal, restent sans effet : chlore, brome, iode, eau oxygénée, chromate de potasse, bichlorure de mercure, sels d'or et de platine. L'azotate d'argent donne un précipité blanc qui ne noircit pas par l'ébullition. Le permanganate de potasse est le seul agent oxydant non acide qui transforme l'acide hypophosphorique en acide phosphorique.

L'acide libre ne précipite pas les sels de chaux, de baryte, de magnésie. Il précipite en blanc par l'eau de chaux, l'eau de baryte, le chlorure ferrique, les sels de plomb, les sels de magnésie additionnés d'ammoniaque, par l'azotate mercurieux et l'azotate mercurique.

On connaît 4 séries d'hypophosphates, répondant aux types :



Sels de potassium. — 1° $\text{Ph}^2\text{O}^6\text{K}^4 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$. — Tables orthorhombiques, solubles dans $\frac{1}{4}$ partie d'eau, insolubles dans l'alcool. Se prépare en saturant le sel $\text{Ph}^2\text{O}^6\text{K}^2\text{H}^2$ par la potasse caustique et en évaporant à sirop.

2° $\text{Ph}^2\text{O}^6\text{K}^5\text{H} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux clinorhombiques, solubles dans $\frac{1}{2}$ partie d'eau.

3° $\text{Ph}^2\text{O}^6\text{K}^2\text{H}^2 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. — Prismes orthorhombiques, solubles dans 3 parties d'eau. S'obtient par double décomposition entre le sel barytique et le sulfate potassique. Il cristallise aussi avec 2 molécules d'eau en prismes clinorhombiques.

4° $\text{Ph}^2\text{O}^6\text{KH}^2$. — Prismes clinorhombiques anhydres.

5° $(\text{Ph}^2\text{O}^6)^2\text{K}^3\text{H}^5 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — Tables solubles dans 2 $\frac{1}{2}$ parties d'eau froide, obtenues par combinaison de $\text{Ph}^2\text{O}^6\text{K}^3\text{H}$ avec $\text{Ph}^2\text{O}^6\text{H}^4$.

Sels de sodium. — 1° $\text{Ph}^2\text{O}^6\text{Na}^4 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$. — Aiguilles clinorhombiques, solubles dans 30 parties d'eau froide. Dissous dans l'eau bouillante, il se dépose en partie sous forme de sel bisodique.

2° $\text{Ph}^2\text{O}^6\text{Na}^5\text{H} \cdot 9\text{H}^2\text{O}$. — Tables clinorhombiques, solubles dans 22 parties d'eau froide.

3° $\text{Ph}^2\text{O}^6\text{Na}^2\text{H}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel se forme lorsque le phosphore s'oxyde au contact d'une solution de chlorure de sodium. Tables clinorhombiques, solubles dans 45 parties d'eau froide et dans 5 parties d'eau bouillante.

4° $\text{Ph}^2\text{O}^6\text{NaH}^5$. — Tables clinorhombiques.

5° $(\text{Ph}^2\text{O}^6)^2\text{Na}^5\text{H}^5$. — Tables clinorhombiques solubles dans 15 parties d'eau froide; obtenu par l'action de 4 molécules de sel disodique sur 1 molécule de carbonate de soude.

Hypophosphate de baryte. — 1° Sel neutre $\text{Ph}^2\text{O}^6\text{Ba}_n^2$. — Peu soluble dans l'eau et l'acide acétique. Se prépare par double décomposition.

2° $\text{Ph}^2\text{O}^6\text{BaH}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — Se forme par double décomposition à chaud et cristallise par refroidissement en longues aiguilles clinorhombiques, solubles dans 1000 parties d'eau froide.

Hypophosphate de calcium, $\text{Ph}^2\text{O}^6\text{Ca}_n^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — Insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'acide acétique.

Hypophosphate de plomb, $\text{Ph}^2\text{O}^6\text{Pb}_n^2$. — Insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'acide acétique.

Hypophosphate d'argent, $\text{Ph}^2\text{O}^6\text{Ag}^4$. — Insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique étendu et chaud, qui le laisse déposer en petits cristaux. Ce sel peut se préparer par double décomposition, ou encore en oxydant le phosphore par l'acide azotique étendu, en présence du nitrate d'argent (8 à 9 grammes de phosphore, 6 grammes d'azotate d'argent dissous dans 100 grammes d'eau, 100 grammes d'acide azotique d'une densité égale à 1,2. Chauffer au bain-marie dans un grand ballon ;

laisser refroidir dès que le dégagement de gaz se ralentit). Le sel cristallise par refroidissement.

Données thermiques concernant la formation des acides phosphoriques et des phosphates.

1° PhO^4H^5 .	
Poids moléculaire	= 98 ; Point de fusion = $38,6^\circ$; chaleur de fusion = - 2,520.
Densité de l'acide fondu	= 1,884 à $18^\circ,2$; volume moléculaire de l'acide fondu $52^{\text{cc}},02$.
PhO^4H^5 . Aq	= + 2,690 pour l'acide cristallisé.
—	= + 5,210 pour l'acide fondu.
$\text{Ph} \cdot \text{O}^4 \cdot \text{H}^5$	= + 302,600 calories pour l'acide cristallisé.
—	= + 500,080 — pour l'acide fondu.
$\text{Ph} \cdot \text{O}^4 \cdot \text{H}^5$. Aq	= + 305,290 —
$\text{Ph}^3 \cdot \text{O}^5$. Aq	= + 405,500 —
$\text{Ph}^2 \cdot \text{O}^5$. Aq	= + 35,600 —
$\text{Ph}^2 \cdot \text{O}^5$	= + 369,900 —

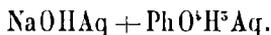
Chaleur de neutralisation de l'acide phosphorique normal par la soude.

	Calories.
1 molécule de soude (NaOH Aq) + 1/6 molécule d'acide ($\text{PhO}^4\text{H}^5\text{Aq}$) . . .	= + 5,880
— — — + 2/6 — — . . .	= + 11,343
— — — + 3/6 — — . . .	= + 13,559
— — — + 1 — — . . .	= + 14,829
— — — + 2 — — . . .	= + 14,658
1 molécule d'acide ($\text{PhO}^4\text{H}^5\text{Aq}$) + 1/2 molécule de soude (NaOH Aq) . . .	= + 7,329
— — — + 1 — — . . .	= + 14,829
— — — + 2 — — . . .	= + 27,078
— — — + 3 — — . . .	= + 34,029
— — — + 4 — — . . .	= + 35,280

On voit d'après cela que, lorsqu'on ajoute à 1 molécule de soude caustique dissoute des quantités croissantes d'acide phosphorique normal dissous, la chaleur dégagée va en augmentant proportionnellement avec la dose d'acide, jusqu'à ce que l'on ait employé 1/3 molécule d'acide ; elle est alors égale à 11,343 calories.

A partir de là, la chaleur dégagée augmente encore avec la quantité d'acide, mais suivant une autre loi que la proportionnalité. Le maximum, 14,829 calories, correspond à l'introduction de 1 molécule d'acide phosphorique. Pour le premier et le second sixième on a 5,880 calories et pour le troisième sixième on a 2,196 calories ; enfin la dernière moitié de la molécule d'acide ne dégage plus que 1,290 calories. Une deuxième molécule d'acide phosphorique provoque, au contraire, une absorption de chaleur de 0,171 calories.

L'acide phosphorique normal se distingue donc nettement, au point de vue thermique, des acides sulfurique, sélénique, azotique, chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, pour lesquels le maximum de chaleur dégagée correspond à la production du sel neutre, tandis que pour l'acide phosphorique il correspond au rapport



Le second tableau montre que la chaleur dégagée croît avec la dose d'alcali, d'abord proportionnellement avec elle jusqu'à ce que l'on ait ajouté 1 molécule de soude pour 1 molécule d'acide; de là elle augmente plus lentement pendant l'introduction d'une seconde molécule de soude, et plus lentement encore de la seconde à la troisième molécule de soude. Les chaleurs dégagées sont, en effet :

	Calories.
Pour la 1 ^{re} molécule de soude.	14,829
— 2 ^e —	12,240
— 3 ^e —	6,951

Thomsen a déterminé l'avidité relative de l'acide phosphorique normal en mesurant les phénomènes thermiques correspondant aux deux systèmes de réaction suivants :

	Calories.
I { SO ⁴ Na ² Aq + 2(PhO ⁴ H ⁵ Aq)	= - 1,500
{ 2(PhO ⁴ NaH ² Aq + SO ⁴ H ² Aq)	= + 0,192
II { SO ⁴ Na ² Aq + PhO ⁴ H ⁵ Aq.	= + 1,116
{ PhO ⁴ Na ² H ² Aq + SO ⁴ H ² Aq.	= + 3,108

Les deux premiers membres du système I contiennent les éléments de 2(NaOHAq) + SO⁴H²Aq + 2(PhO⁴H⁵Aq).

La différence des deux phénomènes thermiques opposés doit être égale à la différence des phénomènes thermiques résultant de la réaction de 2(NaOHAq) sur SO⁴H²Aq d'une part et sur 2(PhO⁴H⁵Aq) d'autre part, c'est-à-dire à

$$31,378 - 29,658 = 1,720.$$

Or

$$192 - (-1500) = 1,692.$$

L'accord est donc satisfaisant.

On doit avoir de même, d'après le système II,

$$\underbrace{3,108 - (-1116)}_{4,224} = \underbrace{31,378 - 27,078}_{4,300}.$$

L'accord est également satisfaisant.

En comparant SO⁵Aq à Ph²O⁵Aq, on trouve que l'avidité de l'acide phosphorique est la moitié de celle de l'acide sulfurique, et par conséquent le quart de celle de l'acide chlorhydrique, si l'on oppose Cl²H² à Ph²O⁵Aq.

Chaleur de neutralisation de l'acide pyrophosphorique.

	Calories.
NaOHAq + 1/6(Ph ² O ⁷ H ⁴ Aq)	= + 9,080
— + 1/4(Ph ² O ⁷ H ⁴ Aq)	= + 15,184
— + 1/2(Ph ² O ⁷ H ⁴ Aq)	= + 14,522
— + (Ph ² O ⁷ H ⁴ Aq)	= + 14,376

	Calorie
Ph ² O ⁷ H ⁴ Aq + NaOHAq	= 14,376
— + 2(NaOHAq)	= 28,644
— + 4(NaOHAq)	= 52,738
— + 6(NaOHAq)	= 54,480

La chaleur de neutralisation de 1 molécule de soude croît proportionnellement à la quantité d'acide jusqu'au moment où l'on a fait intervenir 1/4 molécule; de là à 1/2 molécule, qui correspond au maximum, l'augmentation est notablement moindre.

La chaleur de neutralisation de 1 molécule d'acide pyrophosphorique croît proportionnellement à la dose de soude jusqu'à concurrence de 2 molécules; de 2 à 4 molécules l'augmentation est un peu plus faible que de 0 à 2 :

1 ^{re} molécule de soude.	14,371	}	28,644.
2 ^e molécule de soude.	14,268		
3 ^e et 4 ^e molécule de soude	24,094		

Ces résultats établissent nettement le caractère tétrabasique de l'acide pyrophosphorique.

La chaleur de neutralisation de l'acide métaphosphorique (1 molécule) a été trouvée égale à

pour 1/2 molécule NaOHAq.	7,056,
pour 1 molécule NaOHAq.	14,400.

L'acide métaphosphorique étant monobasique, le maximum doit être atteint; cependant on a trouvé

pour 2 molécules de NaOHAq.	21,510.
-------------------------------------	---------

Ce résultat inattendu tient à ce que l'acide métaphosphorique, même en solutions étendues, est dans un état constant de transformation, par suite de sa conversion en acide pyrophosphorique et en acide normal

Données thermiques concernant l'acide phosphoreux.

	Calories.
Chaleur de dissolution de l'acide cristallisé PhO ³ H ³ . Aq.	— 0,130
Chaleur de dissolution de l'acide fondu PhO ³ H ³ . Aq.	+ 2,940
(Ph . O ³ . H ³) cristallisé.	+ 227,700
(Ph . O ³ . H ³) fondu	+ 224,650
(Ph . O ³ . H ³ . Aq)	+ 227,570
(Ph ² . O ⁵ . Aq)	+ 250,060
Point de fusion de PhO ³ H ³ + 70°,4.	
Chaleur de fusion — 3,070.	

Chaleur de neutralisation de l'acide phosphoreux.

1 molécule NaOH Aq + 1/3 PhO ³ H ³ Aq	Calories.	9,647
— + 1/2 —		14,224
— + 1 —		14,852
— + 2 —		14,856
1 molécule PhO ³ H ³ Aq + 1/2 NaOH Aq	Calories.	7,428
— + 1 —		14,852
— + 2 —		28,448
— + 3 —		28,940

La chaleur de neutralisation de 1 molécule d'acide phosphoreux est donc proportionnelle à la dose de soude jusqu'à emploi de 2 molécules de cette dernière, pour lesquelles elle est maxima. Réciproquement, la chaleur de neutralisation de 1 molécule de soude est proportionnelle à la dose d'acide jusqu'à concurrence de 1/2 molécule, limite à partir de laquelle elle n'augmente plus sensiblement.

Ces résultats établissent nettement le caractère bibasique de cet acide; ils s'accordent avec les conclusions tirées des phénomènes d'ordre chimique qui ont fait attribuer à cet acide la formule PhOH(OH)².

Données thermiques relatives à l'acide hypophosphoreux et aux hypophosphites.

Chaleur de dissolution { PhO ² H ³ (cristallisé) . Aq	Calories.	— 0,170
{ PhO ² H ³ (fondu) . Aq		+ 2,140
(Ph . O ² . H ³) cristallisé		+ 159,970
(Ph . O ² . H ³) fondu		+ 157,660
(Ph . C ² . H ³) Aq)		+ 159,800
Point de fusion + 17°,4		
Chaleur de fusion — 2,310		

Chaleur de neutralisation de l'acide phosphoreux.

Pour 1 molécule PhO ² H ³ Aq et 1/2 molécule NaOH Aq . . .	Calories.	+ 7,695
— — 1 — —		+ 15,160
— — 2 — —		+ 15,275

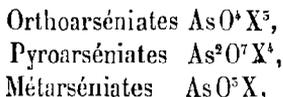
D'où ressort, sans aucun doute possible, le caractère monobasique de l'acide hypophosphoreux.

ARSÉNIATES.

L'acide arsénique a été décrit précédemment, tome II, p. 402.

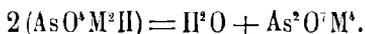
Les arsénates se rapprochent beaucoup plus des phosphates que les vanadates. La ressemblance est surtout frappante à cause de l'isomor-

phisme des sels correspondants. On en connaît divers types :



qui rappellent les formes analogues des orthophosphates, pyrophosphates, métaphosphates.

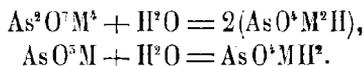
Les pyroarséniates dérivent des orthoarséniates intermédiaires par perte de $1/2$ molécule d'eau :



Les métarséniates se forment d'une façon analogue aux dépens des orthoarséniates monométalliques,



absolument comme les pyrophosphates et les métaphosphates dérivent des orthophosphates bi ou monométalliques. Mais, tandis que les anhydrophosphates (pyro et méta) alcalins conservent leur individualité, même en solution et en présence d'un excès d'eau, au moins pendant un certain temps, les pyroarséniates et les métarséniates alcalins dissous ne se distinguent plus par aucun caractère des orthoarséniates correspondants. Il est probable que le type ortho se reforme tout de suite :



Les arséniates sont généralement isomorphes avec les phosphates. Les arséniates monométalliques sont très solubles dans l'eau, à réaction fortement acide. La calcination les convertit en métarséniates.

Les arséniates bi et trimétalliques sont solubles s'il s'agit d'un sel alcalin, insolubles pour les autres métaux. On prépare généralement les arséniates bi et trimétalliques insolubles par double décomposition entre un arséniate alcalin et un sel métallique. Le précipité formé est amorphe, mais peut, dans certains cas, devenir cristallin lorsqu'il est maintenu longtemps à 100° . Les sels des métaux lourds ont une tendance à fournir des arséniates trimétalliques lorsqu'on les traite par un arséniate alcalin même bimétallique.

Les arséniates insolubles se dissolvent dans l'acide chlorhydrique. Ces solutions se comportent avec l'hydrogène sulfuré comme un mélange de solutions chlorhydriques d'acide arsénique et de sel du

métal de l'arséniate. Les arséniates dissous dans l'acide azotique précipitent en jaune, surtout à chaud, par une solution azotique de molybdate d'ammoniaque (arséniomolybdate d'ammoniaque semblable au phosphomolybdate).

Arséniates de potassium. — 1° AsO^3K^3 . — Aiguilles déliquescentes; se prépare en saturant l'acide arsénique ou les arséniates bi ou monopotassiques par la potasse.

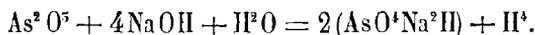
2° $\text{AsO}^3\text{K}^2\text{H}$. — Incristallisable et déliquescent. On le forme par combinaison directe, $\text{As}^2\text{O}^5 + 4\text{KOH} = 2(\text{AsO}^3\text{K}^2\text{H}) + \text{H}^2\text{O}$.

3° AsO^3KH^2 . — Il cristallise facilement, en volumineux octaèdres à base carrée, inaltérables à l'air, solubles et à réaction acide. Se prépare par l'union directe de l'acide arsénique avec l'un des deux sels précédents.

Arséniates de sodium. — 1° $\text{AsO}^3\text{Na}^3 \cdot 12\text{H}^2\text{O}$. — Prismes à 6 pans, inaltérables à l'air. Sa solution a une réaction alcaline et absorbe l'acide carbonique de l'air; à 15°, 100 parties d'eau dissolvent 28 parties de sel. Il se prépare en saturant l'acide arsénique avec la soude.

2° $\text{AsO}^3\text{Na}^2\text{H} \cdot 12\text{H}^2\text{O}$, lorsqu'il se dépose à basse température; $\text{AsO}^3\text{Na}^2\text{H} \cdot 8\text{H}^2\text{O}$ lorsqu'il cristallise à + 20°.

Le premier hydrate se présente sous forme de gros cristaux efflorescents. Il se prépare directement par la combinaison, dans des proportions convenables, de la soude caustique avec l'acide arsénique. On peut aussi fondre ensemble de l'acide arsénieux et de l'hydrate de soude; il se dégage de l'hydrogène :



3° $\text{AsO}^3\text{NaH}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Prismes droits à base rhombe, volumineux et non efflorescents. A une solution d'arséniate bisodique on ajoute assez d'acide arsénique pour que le liquide ne précipite plus par le chlorure de baryum et on concentre.

Arséniates d'ammoniaque. — 1° $\text{AsO}^3 \cdot (\text{AzH}^3)^3$. — Lorsqu'on sursature l'acide arsénique par l'ammoniaque, on obtient le sel triammonique, sous la forme d'une poudre peu soluble, que la chaleur transforme en ammoniaque et en sel biammonique.

2° $\text{AsO}^3 \cdot (\text{AzH}^3)^2\text{H}$. — On ajoute de l'ammoniaque à une solution concentrée d'acide arsénique jusqu'à apparition d'un précipité permanent. Le liquide, en s'évaporant spontanément, dépose des prismes quadratiques, efflorescents par perte de la moitié de l'ammoniaque; sa réaction est alcaline.

3° $\text{AsO}^3(\text{AzH}^3)\text{H}^2$. — Très soluble, déliquescent, à réaction acide; cristallise en octaèdres à base carrée. Pour le préparer, on sature incom-

plètement l'acide arsénique. Comme les sels précédents, il est décomposable par la chaleur.

Arséniates de baryte. — 1° $(AsO^3)^2Ba_2^5$. — Précipité blanc, soluble dans 2000 parties d'eau froide, obtenu avec le chlorure de baryum et une solution ammoniacale d'acide arsénique.

2° $AsO^3Ba_2H.H^2O$. — Peu soluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique, d'où il se sépare facilement en octaèdres à base carrée. Pour le préparer, on verse goutte à goutte un arséniate alcalin bimétallique dans une solution de chlorure de baryum.

3° $(AsO^3)^2Ba_2H^3$ ou arséniate acide. — Lorsqu'on traite le sel précédent par l'eau bouillante, il se scinde en arséniate acide soluble et en arséniate trimétallique insoluble. Le sel acide est soluble et cristallisable.

4° *Arséniate double de baryte et d'ammoniaque*, $AsO^3Ba_2(AzH^3).2H^2O$. — Prismes ou aiguilles microscopiques, obtenus en versant de l'ammoniaque caustique dans une solution d'arséniate de baryte dans l'acide nitrique.

Arséniates de strontium, AsO^3Sr_2H . — Soluble dans l'acide acétique, d'où il se sépare en lamelles presque rectangulaires; se prépare comme le sel correspondant de baryum.

Il en est de même du sel double ammoniacal, $AsO^3Sr(AzH^3)$.

Arséniates de calcium. — 1° $(AsO^3)^2Ca_2^5$. — Insoluble dans l'eau, soluble dans les acides. Se forme par double décomposition entre l'arséniate trimétallique de soude ou une solution ammoniacale d'acide arsénique et le chlorure de calcium.

2° AsO^3Ca_2H . — Se rencontre dans le règne minéral, cristallisé en petites aiguilles contenant 5 molécules d'eau (pharmacolite). Très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique; se prépare comme le sel bimétallique de baryum.

3° $(AsO^3)^2Ca_2H^3$. — Sel soluble dans l'eau et cristallisable.

On a décrit deux arséniates doubles de calcium et d'ammonium :

L'un, $(AsO^3)^2Ca_2.AzH^3.H^3.5H^2O$, se dépose en tables rhomboïdales peu solubles, par le refroidissement d'un mélange de solutions chaudes d'arséniate triammonique et de nitrate de chaux.

L'autre, $AsO^3Ca_2.AzH^3.H^2O$, se précipite par l'ammoniaque dans une solution azotique d'arséniate de chaux. Le précipité volumineux formé au début devient cristallin.

Arséniates de magnésium. — 1° $(AsO^3)^2Mg_2^5.Aq$. — Précipité insoluble.

2° $AsO^3Mg_2H.5H^2O$. — Insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique.

3° $(AsO^3)^2Mg_2H^3$. Masse gommeuse très soluble.

Arséniate ammoniaco-magnésien, $\text{AsO}^4\text{Mg}_2.\text{AzH}^4$. — Sel presque insoluble dans une eau ammoniacale. Se transforme par calcination en pyroarséniate de magnésium. Il ressemble beaucoup au phosphate ammoniaco-magnésien.

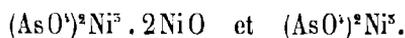
Arséniates de manganèse, AsO^4MnH . — Précipité blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans un excès d'acide.

$(\text{AsO}^4)^2\text{MnH}^4$ cristallise dans l'acide acétique en lamelles quadrangulaires déliquescentes.

Arséniate manganoso-ammonique, $\text{AsO}^4.\text{Mn}.\text{AzH}^4.5\text{H}^2\text{O}$. — Se dépose dans le mélange de solutions chaudes de chlorure de manganèse et d'acide arsénique ammoniacal. Le précipité devient grenu et cristallin.

Arséniates de nickel, $\text{AsO}^4\text{Ni}_2\text{H}$. — Poudre vert pâle, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides.

On connaît deux arséniates du nickel naturels :



Arséniates de cobalt. — $(\text{AsO}^4)^2\text{Co}^5.5\text{H}^2\text{O}$. — Se rencontre cristallisé dans la nature.

AsO^4CoH . — Précipité rose, soluble dans un excès d'acide arsénique, soluble dans l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique.

Arséniates de zinc, $\text{AsO}^4.\text{Zn}_2\text{H}$. — Poudre blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide arsénique. Cette solution dépose des cristaux cubiques de sel acide $(\text{AsO}^4)^2\text{ZnH}^4$.

Arséniate de zinc ammoniacal, $(\text{AsO}^4)^2\text{Zn}^5.\text{AzH}^5.5\text{H}^2\text{O}$. — Précipité blanc, floconneux, devenant cristallin; il résulte du mélange d'une solution de sulfate de zinc avec une solution d'arséniate de soude additionnée d'ammoniaque.

Arséniate ferreux, $\text{AsO}^4\text{Fe}_2\text{H}$. — Précipité blanc, très oxydable.

Arséniates ferriques. — $(\text{AsO}^4)^2(\text{Fe}^3)_{\text{vi}}$. — Pour le préparer, on oxyde le sel ferreux par l'acide azotique et on précipite la solution par l'ammoniaque.

$(\text{AsO}^4)^5.(\text{Fe}^2)_{\text{vi}}.\text{H}^2.4,5\text{H}^2\text{O}$. — Poudre blanche, insoluble dans l'eau, obtenue par double décomposition entre un sel ferrique et un arséniate alcalin bimétallique.

Arséniates ferriques naturels : Scorodite, $(\text{AsO}^4)^2.(\text{Fe}^2)_{\text{vi}}.4\text{H}^2\text{O}$; Eisenister, $(\text{AsO}^4)^2.(\text{Fe}^2)_{\text{vi}}+(\text{Fe}^2)_{\text{vi}}(\text{OH})^6+9\text{H}^2\text{O}$;

Wurfelerz $2[(\text{AsO}^4)^2.(\text{Fe}^2)_{\text{vi}}]+(\text{AsO}^4)^2\text{Fe}_2^5+4(\text{Fe}^2)_{\text{vi}}(\text{OH})^6+18\text{H}^2\text{O}$.

Arséniates d'alumine, $(\text{As}^2\text{O}^7)^5.2(\text{Al}^2)_{\text{vi}}$ (pyroarséniate) ou $(\text{AsO}^4)^5(\text{Al}^2)_{\text{vi}}\text{H}^5$. — Sel insoluble.

$(\text{AsO}^4)^4.(\text{Al}^2)_{\text{vi}}\text{H}^6$. — Sel très soluble, incristallisable.

Arséniate de chrome. — Précipité vert.

Arséniate de bismuth, $(As^2O^7)^3 \cdot Bi_{11}^4$ ou pyroarséniate. — Insoluble dans l'eau et l'acide azotique, soluble dans l'acide chlorhydrique.

Arséniate de thallium, $AsO^3 \cdot Tl^5$. — Se présente sous la forme d'un magma cristallin peu soluble, qui se sépare lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution d'arséniate acide, $AsO^3 \cdot Tl^5 H^2$.

L'arséniate acide prend naissance lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau un mélange d'acide arsénieux et de peroxyde de thallium :



par refroidissement il se sépare en aiguilles.

Arséniate thallique, $AsO^3 \cdot Tl_{11}^5 \cdot 2 H^2 O$. — Précipité gélatineux jaunecitron, formé par l'acide arsénique dans une solution de nitrate thallique.

Arséniate d'argent, $AsO^3 \cdot Ag^3$. — Précipité rouge-brique, soluble dans les acides et dans l'ammoniaque. La calcination le décompose en oxygène, acide arsénieux et arséniure d'argent. Sa solution dans l'acide arsénique dépose par concentration une poudre cristalline, contenant $2 (As^2 O^5) \cdot Ag^2 O$.

Arséniate de plomb, $(AsO^3)^2 \cdot Pb_{11}^3$ et $(AsO^3) \cdot Pb_{11}^5$, tous deux insolubles.

Mimelèse ou chlorarséniate de plomb naturel, $(AsO^3)^3 \cdot Pb^5 Cl$, cristallisé en prismes.

Arséniate de cuivre, $AsO^3 \cdot Cu_{11}^5$. — Précipité vert.

Euchroïte, $(AsO^3)^2 \cdot Cu^3 \cdot Cu(OH)^2 \cdot 6 H^2 O$.

Olivénite, $(AsO^3)^2 \cdot Cu^3$, avec substitution d'acide phosphorique à une partie de l'acide arsénique.

Arséniate mercurique, $AsO^3 \cdot Hg \cdot H$. — Poudre jaune, soluble dans un excès d'acide arsénique.

Arséniate mercureux, $AsO^3 \cdot (Hg^2)_{11}^5$. — Précipité blanc-jaunâtre devenant rouge, obtenu par l'action de l'acide arsénique sur l'azotate mercureux.

Sa solution dans l'acide arsénique fournit par évaporation une poudre blanche, anhydre, $As^2 O^5 \cdot Hg_{11}^2 O$, soluble dans l'acide azotique.

ARSÉNITES MÉTALLIQUES, $(As O^3) M^3$, $As O^3 M^2 H$.

Les arsénites alcalins sont solubles dans l'eau, et présentent plusieurs types de composition; ils se forment directement par la combinaison de l'acide arsénieux avec l'alcali caustique, ou par la réaction de cet acide sur un carbonate alcalin. Les agents oxydants (acide chromique, per-

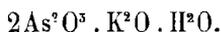
manganate de potasse, calcination à l'air) les convertissent en arsénites; calcinés à l'abri de l'air, ils se transforment aussi en arsénites en perdant de l'arsenic.

Les arsénites alcalino-terreux (de chaux, de baryte et de strontiane), formés par addition d'acide arsénieux à un excès d'hydrate alcalino-terreux, sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides étendus et dans les sels ammoniacaux.

Les arsénites métalliques sont insolubles; ils se préparent par double décomposition. Lorsqu'on les chauffe, ils perdent leur acide, et laissent un résidu d'oxyde ou de métal, si l'oxyde est réductible par la chaleur.

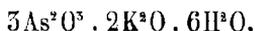
Arsénites de potassium. — $\text{AsO}^3 \cdot \text{K}^2\text{H}$ ou $\text{As}^2\text{O}^5 \cdot 2\text{K}^2\text{O} \cdot \text{H}^2\text{O}$. — On fond 1 molécule d'anhydride arsénieux avec 2 molécules de carbonate de potasse, puis on reprend par l'eau; ou bien on traite l'acide arsénieux par une lessive de potasse caustique. La solution évaporée à consistance sirupeuse, et maintenue à 40° , se prend en une masse cristalline déliquescence. Par évaporation à sec on obtient une masse solide laiteuse. On reconnaît la présence d'un excès d'acide arsénieux au moyen d'un sel mercurique, qui dans ce cas donne un précipité noir, par suite de la réduction du sel mercurique sous l'influence de l'excès d'acide arsénieux.

$2(\text{AsO}^3\text{KH}^2) + \text{As}^2\text{O}^5$ ou $2\text{As}^2\text{O}^5 \cdot \text{K}^2\text{O} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — Cristallise en prismes rectangulaires perdant à 100° une molécule d'eau, et donnant



A une température plus élevée, et dans l'air sec, on élimine encore une molécule d'eau, et on arrive au sel $2\text{As}^2\text{O}^5 \cdot \text{K}^2\text{O}$, qui fond en un liquide jaune, se concrétant en une masse visqueuse, jaune et déliquescence.

Le sel $2\text{As}^2\text{O}^5 \cdot \text{K}^2\text{O} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ prend naissance par digestion à 100° de l'acide arsénieux avec une solution de carbonate de potasse. L'anhydride arsénieux bouilli avec une solution de carbonate de potasse donne, après concentration, des cristaux dont la composition répond à la formule $\text{As}^2\text{O}^5 \cdot \text{K}^2\text{O} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$; en évaporant au contraire la liqueur à sec, à 100° , il reste une masse cristalline représentée par la formule



qui fond sans perte d'eau, et cristallise de nouveau par refroidissement.

Arsénite de soude, $\text{AsO}^3\text{Na}^2\text{H}$ ou $\text{As}^2\text{O}^5 \cdot 2\text{Na}^2\text{O} \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Masse visqueuse, contenant de petits cristaux grenus.

Arsénite d'ammoniaque, $\text{As}^2\text{O}^5 \cdot (\text{AzH}^3)^2\text{O}$ ou $\text{AsO}^3 \cdot \text{AzH}^4$. — Masse dure, composée de lamelles hexagonales, orthorhombiques; se prépare

en versant une solution concentrée d'ammoniaque sur de l'acide arsénieux en poudre. Ce sel perd facilement de l'ammoniaque.

Arsénite de chaux, $\text{AsO}^5\text{Ca}_n\text{H}$ ou $\text{As}^3\text{O}^5 \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et dans les sels ammoniacaux. Se prépare par double décomposition.

Arsénite de magnésium, $\text{AsO}^5\text{Mg}_n\text{H}$. — Insoluble dans l'eau; séché à 205° , il perd de l'eau et donne du pyroarsénite $\text{As}^3\text{O}^5\text{Mg}_n^2$ ou $\text{As}^3\text{O}^5 \cdot 2\text{MgO}$.

Arsénite manganoux. — Précipité blanc très oxydable, formé par double décomposition.

Arsénite de nickel, $\text{AsO}^5 \cdot \text{Ni}_n\text{H}$. — Poudre verte, insoluble, soluble dans l'ammoniaque.

Arsénite de cobalt, $\text{AsO}^5 \cdot \text{Co}_n\text{H}$. — Précipité rose, soluble dans l'ammoniaque.

Arsénite de zinc, $\text{As}^3\text{O}^5 \cdot \text{ZnO}$ ou $(\text{AsO}^3)^2\text{Zn}_n^3$. — Poudre cristalline brillante, obtenue par l'action d'une solution arsénieuse sur une solution ammoniacale de sel de zinc.

Arsénite ferreux, $\text{AsO}^5 \cdot \text{Fe}_n\text{H}$. — Précipité blanc, très oxydable, soluble dans l'ammoniaque.

Arsénite ferrique, $(\text{AsO}^5)^3(\text{Fe}^2)_{11}$ ou $\text{As}^3\text{O}^5 \cdot (\text{Fe}^2)_{11}\text{O}^5$. Ce sel n'a été obtenu qu'en combinaison ou en mélange avec de l'hydrate ferrique, sous la forme d'un précipité insoluble, couleur rouille, soit par double décomposition, soit par combinaison de l'acide arsénieux avec l'hydrate ferrique récemment précipité. L'hydrate ferrique fraîchement précipité constitue un bon contrepoison de l'acide arsénieux, qu'il insolubilise.

Arsénites de plomb. — Suivant que l'on précipite l'arsénite d'ammoniaque par l'acétate neutre, par l'acétate basique ou par l'acétate ammoniacal de plomb, les précipités obtenus offrent les compositions suivantes :



L'arsénite bipotassique $\text{AsO}^5\text{K}^2\text{H}$ fournit avec l'acétate de plomb un précipité répondant à la formule $2\text{As}^3\text{O}^5 \cdot 3\text{PbO} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. Enfin, lorsqu'on traite une solution bouillante d'acide arsénieux par du sous-acétate de plomb ou lorsqu'on précipite par un arsénite alcalin une solution alcaline d'hydrate de plomb, on obtient le sel tribasique $(\text{AsO}^3)^2 \cdot \text{Pb}^5$.

Arsénite de cuivre, AsO^5CuH . — Précipité vert, obtenu par double décomposition entre un arsénite alcalin et un sel de cuivre.

$(\text{AsO}^3)^2\text{Cu}^5$. — Sel d'un vert plus franc, également obtenu par double décomposition. Ces deux précipités forment ce que l'on nomme le

vert de Scheele. L'ammoniaque les dissout, et la solution, concentrée à l'air, fournit des cristaux bleus d'un arséniate cupro-ammonique; en même temps il se forme de l'arsénite cuivreux jaunâtre. La potasse dissout également l'arsénite cuivrique; il se dépose de l'oxyde cuivreux, et le liquide retient de l'arséniate alcalin.

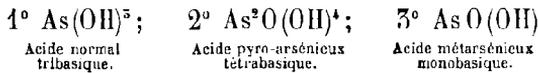
Par la digestion de l'acide arsénieux en présence de l'eau avec du carbonate de cuivre, on obtient un sel acide $(AsO^3)^2Cu, H^+$ soluble, dont la solution ne précipite pas par les alcalis.

Le vert de Schweinfurt, ou acéto-arsénite de cuivre, $3[As^3O^5 \cdot CuO] + (C^2H^3O^2)^2Cu$, est un précipité cristallin d'une belle teinte verte, insoluble dans l'eau, que l'on obtient en ajoutant à une solution bouillante de 4 parties d'acide arsénieux dans 50 parties d'eau une bouillie claire, faite avec 5 parties de verdet délayé dans l'eau tiède. En prolongeant l'ébullition, et en ajoutant de l'acide acétique, on transforme le précipité d'arsénite d'abord formé en sel double cristallin et coloré en beau vert.

Arsénite d'argent, $AsO^3 \cdot Ag^2 \cdot H$. — Précipité jaune; sous l'influence de la chaleur il dégage de l'eau et des vapeurs arsénieuses, en laissant un résidu d'arséniate d'argent et d'argent métallique.

Arsénites mercureux et mercurique. — Précipités blancs, insolubles dans l'eau.

La plupart des arsénites semblent correspondre à trois hydrates arsénieux, qui seraient les analogues des acides orthophosphorique, pyrophosphorique et métaphosphorique :



Données thermiques relatives aux acides de l'arsenic et à leurs sels.

I. Acide arsénique et arséniates :

	Calories.
$(As \cdot O^4 \cdot H^5 \cdot Aq)$	215,250
$(As^2 \cdot O^5 \cdot Aq)$	225,580
$(As^2 O^5 Aq \cdot O^2)$	78,410
$(As^2 O^5 \cdot Aq)$	6,000
$(As^2 O^5 \cdot 5H^2 O)$	6,800
$(AsO^4 H^5 \cdot Aq)$	— 0,400
$NaOH Aq + 1/6 (AsO^4 H^5 Aq)$	6,235
$NaOH Aq + 1/3 (AsO^4 H^5 Aq)$	11,972
$NaOH Aq + 1/2 (AsO^4 H^5 Aq)$	13,790
$NaOH Aq + 1 (AsO^4 H^5 Aq)$	14,994
$NaOH Aq + 2 (AsO^4 H^5 Aq)$	14,724
$AsO^4 H^5 Aq + 1/2 (NaOH)$	7,362
$AsO^4 H^5 Aq + 1 (NaOH)$	14,994
$AsO^4 H^5 Aq + 2 (NaOH)$	27,580
$AsO^4 H^5 Aq + 3 (NaOH)$	35,416
$AsO^4 H^5 Aq + 6 (NaOH)$	37,400

Ces résultats, placés en regard de ceux du même ordre fournis par l'étude thermique de l'acide orthophosphorique, montrent un accord parfait, non seulement au point de vue de la marche générale des phénomènes qu'à celui de la valeur absolue des manifestations thermiques.

Les conclusions qu'on peut en tirer sont donc identiques et nous prions le lecteur de se reporter à ce qui a été dit relativement à l'acide orthophosphorique.

II. Acide arsénieux et arsénites :

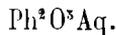
	Calories.
(As ² . O ⁵ . Aq).	+ 146,970
(As ² . O ⁵)	+ 154,670
(As ² O ⁵ . O ²)	+ 64,710
(As ² O ⁵ Aq. O ²)	+ 78,260
(As ² O ⁵ . Aq)	— 7,550
As ² O ⁵ Aq + NaOH Aq	+ 7,300
As ² O ⁵ Aq + 2 (NaOH Aq)	+ 15,780
As ² O ⁵ Aq + 4 (NaOH Aq)	+ 15,070
As ² O ⁵ Aq + 6 (NaOH Aq)	+ 15,580

Il résulte de ce dernier tableau : 1° que l'acide arsénieux est un acide faible ; sa chaleur maxima de neutralisation est, en effet, moitié moins élevée que celle de l'acide phosphoreux (28,370 calories) et que celle de l'acide chlorhydrique (27,480 calories) ; 2° que la molécule As²O⁵ ne neutralise que 2 molécules d'hydrate de soude.

Pour 1 molécule As²O⁵ :

	Calories.
La 1 ^{re} molécule de soude donne	7,300
La 2 ^e —	6,480
La 3 ^e + la 4 ^e —	1,290
La 5 ^e - la 6 ^e —	0,510

Le phénomène thermique de neutralisation baisse brusquement à partir de la 2^e molécule de soude, tandis que pour l'acide phosphoreux il reste proportionnel à la dose de soude jusqu'à la 4^e molécule, pour

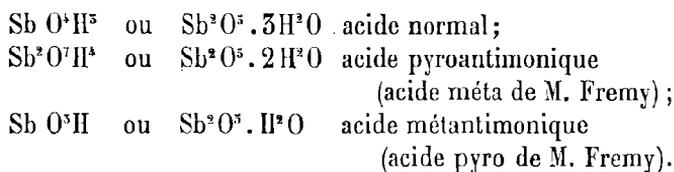


L'acide arsénieux en solution aqueuse (As²O⁵Aq) se comporte comme un acide bibasique faible. Les arsénites qui contiennent une plus forte proportion de base que As²O⁵.K²O doivent être envisagés comme sels basiques.

ACIDE ANTIMONIQUE ET ANTIMONIATES.

L'anhydride antimonique Sb^2O^5 correspond à l'anhydride phosphorique Ph^2O^5 . Il se présente sous la forme d'une poudre blanc-jaunâtre, insoluble dans l'eau et dans les acides, d'une densité égale à 6,6. A la température rouge il se convertit en oxyde intermédiaire Sb^2O^4 ou $\text{Sb}^2\text{O}^5 \cdot \text{Sb}^2\text{O}^3$. Fondu avec du carbonate de potasse, il fournit de l'antimoniote de potasse.

Il forme plusieurs hydrates qui correspondent aux hydrates phosphoriques et auxquels on peut attribuer des noms analoges :



Le dernier ou métantimonique est le plus stable; les deux autres perdent facilement une partie de leur eau, pour aboutir à l'acide métantimonique.

Le perchlorure d'antimoine traité par l'eau donne, comme le perchlorure de phosphore, d'abord un oxychlorure SbOCl^3 , puis, par une réaction ultérieure, de l'acide orthantimonique, sous la forme d'un précipité soluble dans l'ammoniaque et dans beaucoup d'eau. La présence d'un acide empêche l'acide antimonique de se dissoudre dans l'eau.

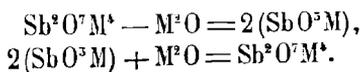
L'acide métantimonique, formé par l'action de l'eau régale avec excès d'acide azotique sur l'antimoine métallique, ou par déshydratation partielle de l'acide ortho, constitue une poudre jaunâtre, presque insoluble dans l'eau, à laquelle il communique néanmoins une réaction acide, soluble dans la potasse caustique et dans l'acide chlorhydrique concentré, insoluble dans l'ammoniaque.

L'acide pyroantimonique, $\text{Sb}^2\text{O}^7\text{H}^4$, se sépare lorsqu'on traite un pyroantimoniote par un acide.

La calcination ménagée de tous ces hydrates conduit à la formation de l'anhydride dont il est question plus haut.

Les deux classes les plus importantes d'antimoniates correspondent aux types méta et pyro.

On peut passer de l'un à l'autre par addition ou par soustraction d'oxyde M^2O :



Les métantimoniates alcalins sont gélatineux et incristallisables, tandis que les pyroantimoniates alcalins sont susceptibles de cristalliser.

Le pyroantimoniate de soude est insoluble dans l'eau.

Il en est de même des pyroantimoniates autres que ceux de potasse et d'ammoniaque, que l'on prépare par double décomposition.

Métantimoniate de potasse ou *antimoniate neutre*. — On le connaît à l'état anhydre, $(\text{SbO}^3\text{K}$ ou $\text{Sb}^3\text{O}^5.\text{K}^2\text{O})$, et à l'état hydraté, $2(\text{SbO}^3\text{K}).5\text{H}^2\text{O}$.

Pour le préparer, on fond de l'oxyde d'antimoine (acide antimoneux, Sb^3O^5) avec de l'azotate de potasse. Le produit est épuisé par l'eau froide, qui enlève l'excès de salpêtre et l'azotite de potasse formé, et laisse le métantimoniate anhydre; une ébullition prolongée avec l'eau en provoque l'hydratation et la solution. Le liquide concentré donne une masse sirupeuse, qui à 100° perd 2 molécules d'eau en se convertissant en un hydrate insoluble $2(\text{SbO}^3\text{K}).5\text{H}^2\text{O}$, donnant finalement le sel anhydre sous l'influence d'une température plus élevée.

L'antimoniate neutre hydraté, $2(\text{SbO}^3\text{K}).5\text{H}^2\text{O}$, est blanc, d'une saveur métallique désagréable, à réaction alcaline; il se dissout lentement dans l'eau.

Lorsqu'on hydrate par ébullition prolongée avec l'eau le sel anhydre, on obtient un résidu insoluble dans l'eau pure, mais soluble dans l'antimoniate neutre, solution dont il se sépare par refroidissement sous la forme d'une poudre cristalline. Le même précipité se forme lorsqu'on traite la solution de métantimoniate par l'acide carbonique; sa composition est celle d'un antimoniate acide $2\text{Sb}^3\text{O}^5.\text{K}^2\text{O}$.

Il existe deux pyroantimoniates : le neutre et l'acide.

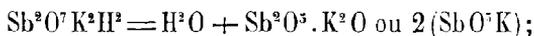
Pour préparer le sel neutre, on fond au creuset d'argent un mélange d'antimoniate de potasse et de potasse caustique en grand excès. La masse est reprise par peu d'eau et la solution est évaporée dans le vide; l'antimoniate neutre se sépare en cristaux blancs déliquescents. L'eau et l'alcool lui enlèvent facilement la moitié de son alcali en le convertissant en pyroantimoniate acide (bimétantimoniate de Fremy).

Le pyroantimoniate acide $\text{Sb}^3\text{O}^7\text{K}^2\text{H}^2.6\text{H}^2\text{O}$, ou antimoniate grenu, a été obtenu de diverses manières. Il doit son importance à la propriété qu'il possède de précipiter les sels de soude, pour lesquels il constitue un bon réactif de la voie humide : On calcine 1 partie d'antimoine avec 4 parties de salpêtre. Le produit obtenu est fondu avec son poids de carbonate de potasse. La solution de la masse reprise par l'eau contient le bimétantimoniate et précipite immédiatement les sels de soude.

Ou bien on oxyde par le permanganate de potasse une solution potassique de beurre d'antimoine. Le liquide peut être amené à cristallisation.

M. Fremy indique le procédé suivant : La solution de métantimoniate

de potasse, SbO^3K , obtenue comme il est dit plus haut, est évaporée dans une capsule d'argent, avec addition de fragments de potasse caustique. On continue l'évaporation jusqu'à ce qu'une prise d'essai se fige en masse cristalline par refroidissement. Après refroidissement du tout et cristallisation, on fait égoutter les cristaux, qui sont un mélange de pyroantimoniates acide et neutre. En reprenant par l'eau, on dissout les cristaux. Le sel neutre se dédouble en alcali et en sel acide et la solution ne renferme plus que ce dernier, qui peut exister même en présence d'un excès d'alcali lorsque la liqueur est assez étendue. Le sel acide est caractérisé par la propriété de précipiter les sels sodiques. Il est blanc, grenu et cristallin; il se dissout assez bien dans l'eau tiède. A la longue ou rapidement à chaud, la solution de pyroantimoniate acide de potassium se convertit en solution de métantimoniate,



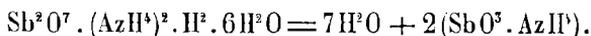
ce dernier ne précipite plus les sels de soude. Aussi convient-il de conserver le réactif à l'état solide et de ne le dissoudre qu'au moment même où l'on veut s'en servir.

Antimoniates de soude, SbO^3Na . — Sel peu soluble, cristallisable en prismes rectangulaires.

$\text{Sb}^3\text{O}^7\text{Na}^2\text{H}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. — Précipité cristallin, presque insoluble à froid, un peu soluble à chaud. Le sel anhydre est tout à fait insoluble.

Antimoniates d'ammoniaque, $2\text{Sb}^3\text{O}^5 \cdot (\text{AzH}^3)^2\text{O}$. — Se précipite en flocons blancs, insolubles, lorsqu'on ajoute un sel ammoniacal à une solution de métantimoniate de potasse. Le sel neutre, $\text{SbO}^3 \cdot \text{AzH}^3$ ou $\text{Sb}^3\text{O}^5 \cdot (\text{AzH}^3)^2\text{O}$, formé en traitant l'hydrate antimonique par un excès d'ammoniaque, n'est stable qu'en présence de cet excès et se convertit rapidement en sel acide.

Pyroantimoniate acide, $\text{Sb}^3\text{O}^7 \cdot (\text{AzH}^3)^2 \cdot \text{H}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. — Précipité cristallin, formé par l'alcool dans la solution ammoniacale de l'hydrate antimonique obtenu par l'action de l'eau sur le perchlorure d'antimoine. Ce sel, conservé, même à l'état cristallisé, dans des flacons bien bouchés, se change en un mélange d'eau et de métantimoniate neutre,



Les autres métantimoniates, $(\text{SbO}^3)^2\text{Ba}_n$, $(\text{SbO}^3)^2\text{Ca}_n$, $(\text{SbO}^3)^2\text{Sr}_n$, $(\text{SbO}^3)^2\text{Mg}_n$, $(\text{SbO}^3)^2\text{Mn}_n$, $(\text{SbO}^3)^2\text{Fe}_n$, $(\text{SbO}^3)^5 \cdot (\text{Fe}^2)_n$, $(\text{SbO}^3)^2\text{Ni}_n$, $(\text{SbO}^3)^2 \cdot \text{Co}_n$, $(\text{SbO}^3)^2 \cdot \text{Sn}_n$, $(\text{SbO}^3)^2 \cdot \text{Pb}_n$, se préparent tous par double décomposition entre un métantimoniate alcalin et un sel du métal correspondant. Ils se présentent sous la forme de précipités insolubles ou très peu solubles, tantôt cristallins, tantôt floconneux.

ACIDE ANTIMONIEUX — ANTIMONITES.

L'anhydride antimonieux, Sb^2O^3 , qui correspond à l'acide arsénieux anhydre, est, comme ce dernier, dimorphe : prismes orthorhombiques; octaèdres réguliers. Il se trouve sous ces deux formes dans la nature et peut être obtenu artificiellement sous l'une ou sous l'autre.

Ainsi, en chauffant au rouge de l'antimoine dans un tube en porcelaine traversé par un lent courant d'air, on trouve des cristaux octaédriques dans les parties les plus éloignées de la nacelle et les plus froides, tandis que l'oxyde prismatique se condense dans le voisinage du métal.

En versant une solution chlorhydrique de trichlorure d'antimoine dans un excès d'une solution bouillante de carbonate de soude, il se dépose des cristaux prismatiques. En ajoutant de l'eau bouillante à la solution acide de trichlorure jusqu'à production d'un précipité persistant, il se dépose par refroidissement de l'oxyde octaédrique.

L'oxyde prismatique (fleurs argentines d'antimoine) se prépare encore en maintenant au rouge de l'antimoine placé dans un creuset recouvert d'un autre creuset percé d'un orifice pour donner accès à l'air.

La densité de l'oxyde prismatique est égale à 3,72; celle de l'oxyde octaédrique est 5,11.

L'oxyde prismatique se dissout plus facilement dans les acides et dans les alcalis que son dimorphe.

L'anhydride antimonieux est insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique, soluble dans l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique fumant, l'acide tartrique et la crème de tartre. Chauffé au rouge, au contact de l'air, il brûle et se convertit en oxyde intermédiaire Sb^2O^4 . L'hydrogène le réduit à l'état métallique.

Le seul hydrate connu, $\text{Sb}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ ou SbO^2H , est un précipité blanc, insoluble, qui se forme à froid par l'action d'une solution de carbonate alcalin sur le protochlorure d'antimoine. Il joue le rôle d'acide faible et aussi celui de base faible (voir *Sels d'antimoine*).

Fondu avec du carbonate de soude, il chasse l'acide carbonique; mais en traitant la masse fondue et refroidie par l'eau on enlève tout l'alcali en laissant un résidu d'oxyde (?). Par fusion avec les hydrates alcalins, on obtient un produit entièrement soluble dans l'eau.

Les cristaux incolores qui se déposent dans la préparation par voie humide du kernès minéral seraient, d'après M. Terreil, non de l'oxyde d'antimoine, comme on le croyait, mais de l'antimonite de soude, $\text{Sb}^2\text{O}^3 \cdot \text{Na}^2\text{O} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$, peu soluble.

Les antimonites métalliques se forment par double décomposition entre un antimonite alcalin et un sel métallique. Ce sont des précipités insolubles (antimonites d'argent, de plomb, de mercure, de cuivre, de peroxyde de fer).

Données thermiques relatives aux acides antimonieux et antimoniques et à leurs sels.

	Calories.
Sb. O ³ . II. H ² O	+ 117,890
Sb ² . O ³ . 5H ² O	+ 167,420
Sb. O ³ . II. H ² O	+ 148,570
Sb ² . O ³ . 5H ² O	+ 228,780

HYPOSULFARSÉNITES, SULFARSÉNITES, SULFARSÉNIATES,
SULFANTIMONITES, SULFANTIMONIATES.

Les trois principaux sulfures d'arsenic décrits au tome II, le bisulfure ou réalgar As²S², le trisulfure As²S³ et le pentasulfure As²S⁵, forment avec les sulfures métalliques des sulfosels qui en partie correspondent aux oxysels (arsénites et arséniates).

Au réalgar répondent des sulfosels (hyposulfarsénites) du type



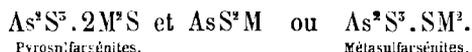
Les *hyposulfarsénites de potassium et de sodium* se préparent en faisant bouillir l'orpiment As²S⁵ avec une solution de carbonate de potasse ou de soude. La solution bouillante et filtrée est incolore. Elle dépose au bout d'un certain temps un composé assez semblable au kermès minéral, répondant à la formule As²S⁵M².

Ce sel est soluble dans l'eau et ne se sépare que lorsqu'il s'est formé du sulfarséniate au contact de l'air. Sa solution aqueuse donne par concentration un dépôt brun renfermant As²S⁵M².As²S², tandis que l'eau mère retient As²S⁵.K²S.

Une solution de sulfarsénite d'ammoniaque, abandonnée à elle-même à l'abri de l'air, finit par déposer des croûtes foncées, amorphes, d'hyposulfarsénite d'ammoniaque.

La décomposition des sulfarsénites alcalino-terreux donne des hyposulfarsénites sous la forme de poudres brunes, insolubles.

Sulfarsénites. — Ils appartiennent aux types As²S⁵M² ou

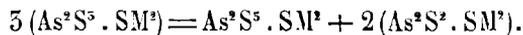


Pyrosulfarsénites.

Métasulfarsénites.

Les sulfarsénites alcalins et alcalino-terreux se dissolvent en jaune dans l'eau. Ces solutions se décomposent par concentration, en donnant

un sulfarséniate et un hyposulfarsénite :

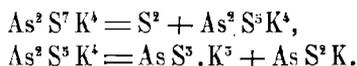


Une solution aqueuse de sulfarsénite $\text{As}^2\text{S}^5\text{M}^2$ additionnée d'alcool donne un précipité du sulfarsénite $\text{As}^2\text{S}^5\text{M}^2$ ($\text{As}^2\text{S}^5 \cdot 3\text{SM}^2$), tandis qu'il reste en solution un métasulfarsénite AsS^2M ($\text{As}^2\text{S}^5 \cdot \text{SM}^2$).

Les sulfarsénites alcalins ne sont pas décomposés par la chaleur; les sulfarsénites métalliques donnent un sublimé de trisulfure d'arsenic et un résidu de sulfure métallique.

Une solution d'orpiment (As^2S^3) dans l'ammoniaque donne par addition d'alcool un précipité cristallin et très altérable de pyrosulfarsénite $\text{As}^2\text{S}^5(\text{AzH}^1)^4$. Si, avant d'ajouter l'alcool, on verse dans la liqueur du sulfhydrate d'ammoniaque, il se dépose peu à peu des cristaux penniformes $\text{AsS}^5(\text{AzH}^1)^5$ ou $\text{As}^2\text{S}^5 \cdot 3[\text{S}(\text{AzH}^1)^3]$.

Le sel que l'on obtient en dissolvant l'orpiment dans le sulfure de potassium répond à la formule AsS^2K ou $\text{As}^2\text{S}^5 \cdot \text{K}^2\text{S}$. Le pyrosulfarséniate de potassium perd du soufre par fusion; la solution aqueuse de la masse jaune obtenue précipite par l'alcool du sulfarsénite normal, $\text{AsS}^5 \cdot \text{K}^2$:



Si l'on fond du trisulfure d'arsenic avec de la potasse carbonatée, l'eau enlève à la masse du métasulfarsénite AsS^2K ou $\text{As}^2\text{S}^5 \cdot \text{K}^2\text{S}$.

L'orpiment se dissout dans une lessive de potasse en donnant un mélange d'arsénite et de sulfarsénite :



Les métasulfarsénites de sodium et de lithium du type AsS^2M se forment dans les mêmes conditions que le sel potassique analogue.

Les pyrosulfarsénites de baryum et de magnésium sont très solubles et incristallisables. Le premier, $\text{As}^2\text{S}^5\text{Ba}_2$, s'obtient par digestion d'un excès de trisulfure d'arsenic avec une solution de sulfure de baryum; sa solution donne avec l'alcool un précipité cristallin de sulfarsénite normal, $(\text{AsS}^5)^2\text{Ba}_2$. Le sel de magnésium peut se préparer par double décomposition entre le sulfate de magnésium et le pyrosulfarsénite de baryum. Après dessiccation il se décompose par l'eau, en laissant un résidu brun insoluble d'hyposulfarsénite.

Les pyrosulfarsénites de manganèse, de ferrosium, de cobalt, de nickel, de zinc, de cadmium, de plomb, de cuivre, d'étain au mini-

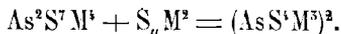
mun, de mercure, du type $\text{As}^2\text{S}^3\text{M}_n^2$, celui de bioxyde d'étain $\text{As}^2\text{S}^5\text{Sn}_n$, sont insolubles et s'obtiennent sous forme de précipités, par voie de double décomposition.

Les *sulfarséniates*, AsS^3M_n^3 , $\text{As}^2\text{S}^7\text{M}_n^4$, AsS^5M_n , représentent les types des arséniates et des phosphates : type normal, type pyro, type méta.

Les sulfarséniates alcalins sont solubles et colorés en jaune ou en rouge. Directement, c'est-à-dire par solution du sulfure As^2S^5 dans un sulfure alcalin, on forme d'abord le type pyro. Le type pyro, en se dédoublant sous l'influence de l'alcool ajouté à une solution aqueuse, donne le type ortho, qui se précipite, et méta, qui reste en solution :



Le type pyro en se combinant à un sulfure alcalin se convertit en type ortho :



De même en s'unissant au pentasulfure il réalise le type méta :



Les sulfarséniates sont généralement cristallisables, inaltérables à l'air et indécomposables par la chaleur.

Sulfarséniate de potassium, $\text{As}^2\text{S}^7\text{K}^4$. — Pour le préparer, on traite par l'hydrogène sulfuré l'arséniatè bipotassique AsO^4K^2 dissous. Le liquide, évaporé dans le vide, donne une masse visqueuse, qui finit à la longue par cristalliser. L'alcool précipite de la solution une masse visqueuse qui cristallise par dessiccation, déliquescente et formée du sel normal AsS^4K^3 . Par évaporation de l'eau mère alcoolique on obtient du pyroarséniatè.

Les *sulfarséniates de sodium* et d'*ammonium* se forment dans les mêmes circonstances que ceux de potassium.

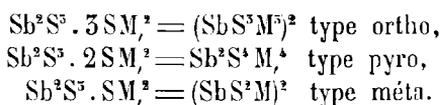
Les *sulfarséniates alcalino-terreux* sont également très solubles et difficilement cristallisables. On les obtient par l'action de l'hydrogène sulfuré sur les arséniate correspondants ; il se forme d'abord des pyrosulfarséniates. Les solutions de ces derniers, traitées par l'alcool, fournissent des précipités de sulfarséniates normaux, tandis que le métasulfarséniatè reste en solution.

Le pyrosulfarséniatè de magnésium est très soluble dans l'eau ; sa solution ne précipite pas par l'alcool. Pour obtenir le sulfarséniatè normal, on peut précipiter une solution de sulfate de magnésie par une solution de sulfarséniatè normal de baryum. Le sel normal $(\text{AsS}^4)^2\text{Mg}_n^3$

donne des cristaux incolores rayonnés et déliquescents. Le métasulfarséniat de magnésium s'obtient par calcination du type pyro.

Les sulfarséniates de plomb, de mercure, de zinc, de cadmium, de cuivre, de nickel, de cobalt, d'argent, d'étain, de fer, sont insolubles et se préparent par double décomposition.

Sulfoantimonites. — Les trois types auxquels se rapportent les combinaisons artificielles ou naturelles de sulfure d'antimoine avec les sulfures métalliques sont :



Les sulfoantimonites alcalins sont solubles et se forment par dissolution du trisulfure Sb^2S^3 dans un sulfure alcalin. Ces solutions donnent avec les solutions des sels métalliques des précipités colorés.

Voici la composition de quelques sulfoantimonites naturelles :

Boulangérite.	$(\text{SbS}^3)^2\text{Pb}_n^3,$
Argyrythrose.	$(\text{SbS}^3) \cdot \text{Ag}^3,$
Bournonite	$(\text{SbS}^3)^2\text{Pb}_n^2\text{Cu}_n,$
Zinkenite.	$(\text{SbS}^2)^2\text{Pb},$
Miargyrite	$\text{SbS}^2\text{Ag},$
Panabase.	$\text{Sb}^2\text{S}^2(\text{Cu}_n\text{Fe})^2,$
Plumosite.	$\text{Sb}^2\text{S}^2\text{Pb}_n^2.$

Sulfoantimoniates, SbS^2M^3 ou $\text{Sb}^2\text{S}^3 \cdot 3\text{M}^2\text{S}$. — Les sulfoantimoniates alcalins sont solubles et cristallisables.

Le sel de sodium, $\text{SbS}^2\text{Na}^3 \cdot 9\text{H}^2\text{O}$, cristallise en beaux tétraèdres réguliers jaunes, très solubles.

Le sel de potassium, $\text{SbS}^2\text{K}^3 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$, se présente sous la forme de cristaux jaunâtres, déliquescents.

On obtient ces deux sels par digestion du trisulfure, Sb^2S^3 , avec du soufre en poudre, du carbonate de potasse ou de soude et de la chaux éteinte, le tout délayé dans l'eau : 18 parties de trisulfure d'antimoine, 3,25 de soufre, 20,5 de carbonate de potasse ou quantité équivalente de carbonate de soude, 13 de chaux.

Le liquide, filtré après quelques jours de digestion, fournit des cristaux par concentration.

Les sels de baryum et de strontium, $(\text{SbS}^2)^2\text{Ba}^3 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ et $(\text{SbS}^2)^2\text{Sr}^3$, se préparent en faisant digérer du trisulfure d'antimoine récemment précipité avec des solutions de sulfures de baryum ou de strontium.

Le liquide filtré est additionné d'alcool. Il se sépare des aiguilles non déliquescentes (baryte) ou un précipité sirupeux (strontiane). Les sels de calcium et de magnésium sont également très solubles.

Les sulfoantimoniates alcalins et alcalino-terreux, traités en solution aqueuse par l'acide chlorhydrique, donnent lieu à un dégagement d'hydrogène sulfuré; il se sépare du pentasulfure d'antimoine, qui se dédouble facilement en soufre et en trisulfure.

Les sulfoantimoniates métalliques (zinc, cadmium, etc.) sont insolubles et se forment par double décomposition entre un sel métallique et une solution de sulfoantimoniate alcalin.

ACIDE BISMUTHIQUE. — BISMUTHATES.

L'oxyde de bismuth Bi^2O^3 , qui correspond aux anhydrides phosphoreux, arsénieux et antimonieux, ne donne pas d'hydrates acides ni de sels métalliques. Ses fonctions sont plus franchement basiques. On sait en général que dans un groupe naturel, à mesure que le poids atomique s'élève et que les propriétés physiques s'accusent vers l'état métallique, la fonction électronégative des composés oxygénés s'affaiblit.

A l'anhydride bismuthique Bi^2O^3 correspond un hydrate $\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ ou $2(\text{BiO}^3\text{H})$ obtenu dans diverses circonstances : 1° Par l'action d'un courant rapide de chlore sur l'hydrate bismutheux délayé dans une solution bouillante de potasse, il se forme une poudre rouge qu'on lave à l'acide azotique, puis à l'eau, et qu'on sèche à 100° .

2° On incorpore du sous-nitrate de bismuth dans de la soude en fusion tranquille et on continue à chauffer en remuant avec une spatule jusqu'à ce que la masse soit devenue noire. Après refroidissement on traite par l'eau et ensuite par l'acide azotique le résidu insoluble.

On n'obtient que difficilement des bismuthates alcalins. Cependant l'hydrate bismuthique se dissout dans la potasse bouillante. En neutralisant convenablement, il se forme un précipité rouge de bismuthate acide, $\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot \text{KH}\text{O}$, ou $(\text{BiO}^3)^2\text{KH}$ ou $\text{BiO}^3\text{K} \cdot \text{BiO}^3\text{H}$.

ACIDES VANADIQUES ET VANADATES.

Par ses combinaisons salines et les types qu'il sert à constituer, l'acide vanadique se rapproche beaucoup de l'acide phosphorique. Ainsi les orthovanadates VO^4M^3 , les pyrovanadates $\text{V}^2\text{O}^7\text{M}^4$, les métavanadates VO^3M .

Les acides pyrovanadique $\text{V}^2\text{O}^7\text{H}^4$ et métavanadique VO^3H et l'anhydride V^2O^5 copient entièrement les composés de mêmes noms dé-

crits à propos des acides phosphoriques. Le vanadium ($V = 51,5$) est du reste placé immédiatement au-dessous du phosphore dans le 5^e groupe du système périodique de Mendelejeff.

Anhydride vanadique, V^2O^5 . — Solide, jaune-rougâtre, fusible en un liquide rouge, qui se convertit en une masse cristalline formée d'aiguilles orthorhombiques brillantes, de couleur rouge-brun. La solidification est accompagnée d'un phénomène d'incandescence. Soluble dans 1000 fois son poids d'eau, il donne une solution jaune qui rougit le tournesol. L'hydrogène au rouge le convertit en sesquioxyde V^2O^5 : le charbon et le potassium donnent lieu à une réduction plus avancée : il se forme de l'oxyde V^2O^3 (vanadyle), envisagé comme étant le métal avant les expériences de Roscoe. L'hydrogène sulfuré le convertit en sulfure de vanadium. L'électrolyse de l'anhydride fondu fournit au pôle négatif une poudre cristalline gris d'acier de tétrioxyde V^2O^4 .

La densité de l'anhydride vanadique est égale à 3,47-3,56.

On l'obtient : 1^o par calcination du vanadate d'ammoniaque en vase ouvert ; 2^o par calcination d'un hydrate vanadique ; 3^o en décomposant par l'eau le chlorure de vanadyle $VOCl^5$, évaporant la solution obtenue et calcinant le résidu $2(VOCl^5) + 3H^2O = 6ClH + V^2O^5$.

L'acide vanadique est insoluble dans l'alcool, soluble dans les acides minéraux et l'ammoniaque.

Les solutions de l'acide vanadique dans les acides minéraux sont aisément réduites par diverses matières organiques, telles que l'alcool, le sucre, l'acide tartrique et l'acide oxalique, ainsi que par l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré et l'acide azoteux. Bouilli avec de l'acide chlorhydrique concentré, l'acide vanadique dégage du chlore et fournit une solution verte d'un chlorure inférieur. Le tannin précipite en noir les solutions acides de l'acide vanadique.

Des principales matières premières pouvant servir à l'extraction de l'acide vanadique. Traitement de ces matières premières. — Le vanadium est, comme nous l'avons vu (tome I, p. 668), un métal assez répandu, mais qui ne se rencontre généralement qu'en petites quantités.

On peut retirer l'acide vanadique avec avantage :

1^o Des scories d'affinage de certaines fontes vanadifères.

Les scories pulvérisées sont attaquées à chaud par l'acide sulfurique concentré. On traite par l'eau et après filtration on neutralise l'excès d'acide sulfurique par du fer.

Après concentration et séparation par cristallisation de la majeure partie du sulfate de fer, on évapore les eaux mères à sec. Le résidu est calciné et fondu avec du salpêtre. On reprend par l'eau, on concentre pour séparer la plus grande partie du salpêtre sous forme de cristaux. Le liquide est traité par l'acide carbonique, qui sépare la silice ; enfin,

après filtration et concentration, on ajoute du sel ammoniac, qui sépare l'acide vanadique sous forme de vanadate d'ammoniaque, insoluble dans l'eau chargée de sel ammoniac. La calcination du vanadate ammonique fournit l'acide vanadique.

2° Les minerais de fer oolithique vanadifères.

On les calcine avec un mélange de soude et de salpêtre.

La masse est traitée par l'eau bouillante et la solution est précipitée par l'azotate de baryte ; il se sépare du vanadate de baryte insoluble. Le précipité est traité par l'acide sulfurique concentré. La solution rouge, contenant du sulfate vanadique, est convertie en sel vanadeux vert par réduction au moyen de l'alcool. On évapore à sec, on traite le résidu par l'acide fluorhydrique qui élimine la silice ; on évapore de nouveau à sec et on calcine. L'acide vanadique impur est fondu avec du nitre et la solution de la masse fondue est additionnée de sel ammoniac qui sépare du vanadate d'ammoniaque.

Les vanadates de plomb naturels, la pechblende, le rutile de Saint-Yrieix, les grès cuprifères du Cheshire peuvent également être utilisés pour l'extraction de l'acide vanadique.

L'hydrate pyrovanadique $V^3O^7H^4$ se présente sous la forme d'un précipité brun, ressemblant à l'hydrate de sesquioxyde de fer. On l'obtient en ajoutant peu à peu de l'acide azotique à une solution chaude et assez concentrée de divanadate alcalin, et en séchant à l'air le précipité lavé ; séché au-dessus de l'acide sulfurique, il perd de l'eau et se change en acide métavanadique VO^3H .

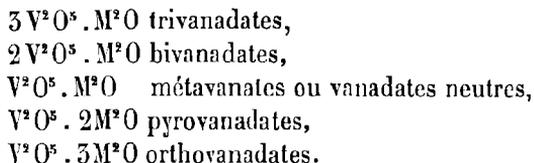
L'acide métavanadique se prépare le mieux en ajoutant du vanadate d'ammoniaque acide (divanadate) à une solution de sulfate de cuivre additionnée de sel ammoniac. Lorsque le précipité qui se forme commence à devenir persistant, on chauffe à 75° ; il se sépare alors des paillettes jaune d'or, que l'on traite par l'acide sulfurique et l'acide sulfureux. Les hydrates vanadiques se dissolvent plus rapidement dans l'ammoniaque que l'anhydride.

VANADATES MÉTALLIQUES.

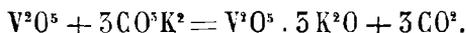
Les vanadates métalliques offrent un intérêt surtout théorique. Cependant le vanadate d'ammoniaque est utilisé pour la formation du noir d'aniline.

Outre les orthovanadates VO^4M^5 ou $V^3O^3 \cdot 3M^2O$ décrits par Berzelius sous le nom de vanadates basiques, les métavanadates VO^5M ou $V^2O^5 \cdot M^2O$ (anciens vanadates neutres de Berzelius), et les bivanadates $V^4O^{11}M^2$ ou $2V^2O^5 \cdot M^2O$ (bivanadates de Berzelius), on connaît les pyrovanadates, $V^2O^7M^4$, et les trivanadates V^3O^8M ou $3V^2O^5 \cdot M^2O$.

On a donc :



L'anhydride vanadique V^2O^5 fondu avec un carbonate alcalin en excès déplace par molécule 5 molécules d'acide carbonique,



Les orthovanadates représentent donc, comme les orthophosphates, le degré le plus élevé de saturation. Ils correspondent aux vanadates basiques de Berzelius.

Les orthovanadates alcalins, obtenus par fusion de 1 molécule d'anhydride avec 3 molécules de carbonate, se présentent sous la forme de masses cristallines blanches; au contact de l'eau, ils se dédoublent facilement en hydrate alcalin et en pyrovanadates. Cependant M. Roscoe a pu isoler le sel sodique $\text{VO}^3\text{Na}^3 + 16\text{H}^2\text{O}$ en dissolvant la masse fondue dans le moins d'eau possible, et en précipitant par l'alcool. Le liquide se partage en deux couches, dont l'inférieure se prend en un amas d'aiguilles à réaction fortement alcaline, qui, après lavage à l'alcool, offrent la composition indiquée par la formule précédente. La solution de ce sel précipite les sels de cuivre en vert pomme, tandis que les métavanadates alcalins fournissent un précipité cristallin jaune clair.

La solution de l'orthovanadate sodique donne :

Avec les sels ferriques un précipité gélatineux jaune-brun, soluble dans l'acide chlorhydrique, insoluble dans l'acide acétique;

Avec les sels ferreux un précipité gris foncé;

Avec les sels manganoux un précipité gris cristallin;

Avec les sels de zinc un précipité gélatineux blanc;

Avec les sels de cobalt un précipité gélatineux gris-brun;

Avec les sels de nickel un précipité cristallin jaune-serin;

Avec les sels d'alumine un précipité gélatineux jaune clair;

Avec les sels mercuriques un précipité jaune-orange;

Avec les sels cuivriques un précipité vert-pomme.

L'orthovanadate de sodium cristallise en toutes proportions avec le phosphate de soude.

Les sels décrits sous le nom de pyrovanadates alcalins, $\text{V}^2\text{O}^5\text{K}^4 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$,

$V^3O^7Na^4 \cdot 18H^2O$, pourraient être envisagés comme des orthovanadates intermédiaires. En effet, le sel de soude perd 17 molécules d'eau à 100° ; la dernière n'est éliminée qu'à 140° , et semble, à cause de cela, faire partie constituante du sel. Dès lors $V^3O^8Na^4H^2$ équivaut à $2(VO^4Na^2H)$, correspondant au phosphate intermédiaire de soude. De même le pyrovanadate de potassium perd 2 molécules d'eau à 100° , et la troisième à 350° seulement. En envisageant celle-ci comme eau de constitution, on arrive également à la formule $2(VO^4K^2H)$. Les circonstances de production de ces pyrovanadates alcalins s'accordent également avec cette manière de voir.

D'un autre côté, on a obtenu par double décomposition entre un sel métallique et les solutions de pyrovanadate de sodium des précipités qui, après dessiccation, répondent au type $V^2O^7M_n^4$ ou $V^2O^7M_n^2$. Tels sont :

Le pyrovanadate d'argent $V^2O^7Ag^4$, précipité cristallin dense et jaune;

Le pyrovanadate de baryum $V^2O^7Ba_n^2$, précipité amorphe, blanc, anhydre à 100° ;

Le pyrovanadate de thallium $V^2O^7Tl^4$, poudre jaune clair, soluble dans 5000 parties d'eau froide. Il est à remarquer que ce sel se forme en ajoutant du sulfate de thallium à une solution d'orthovanadate de sodium VO^4Na^2 ; la liqueur devient fortement alcaline.

Il se pourrait que les pyrovanadates insolubles ou peu solubles ne prennent naissance que par déshydratation ultérieure des vanadates intermédiaires d'abord formés. Quoi qu'il en soit, les faits précédents établissent nettement l'existence du type $V^2O^7M_n^4$. Il ne reste des doutes que sur la véritable nature des pyrovanadates alcalins contenant de l'eau de cristallisation inégalement stable.

Le minéral connu sous le nom de *descloisite* représente du pyrovanadate de plomb, $V^2O^7Pb_n^2$.

En ajoutant de l'acétate de plomb à une solution de pyrovanadate sodique, la liqueur devient acide et il se sépare un précipité jaune, insoluble, dont la composition paraît être celle d'un pyrovanadate basique, $(V^2O^7Pb^3)^2 \cdot PbO$.

Les métavanadates ou vanadates neutres de Berzelius, VO^5M_n , représentent le type le plus important et le plus stable.

Les métavanadates alcalins sont incolores; les autres sont en général jaunes. Ceux des métaux alcalino-terreux, de zinc, de cadmium, de plomb, peuvent devenir incolores dans certaines conditions, sous l'influence de la chaleur, par suite d'une modification isomérique.

Les métavanadates alcalins, de baryum et de plomb sont peu solubles dans l'eau la solubilité des sels alcalins est diminuée par la présence d'alcali libre ou d'un sel alcalin qui les précipitent. Les autres métavanadates sont insolubles.

L'acide acétique convertit les vanadates neutres en vanadates acides, colorés en jaune rougeâtre.

L'acide chlorhydrique attaque à chaud les vanadates, avec dégagement de chlore et formation d'une solution verte de tétroxyde V^2O^4 .

L'acide sulfureux et l'alcool colorent en bleu les solutions vanadiques par suite d'une réduction.

Métavanadate de potassium, VO^5K ou $V^2O^5 \cdot K^2O$. — Se présente sous forme de cristaux lenticulaires incolores, devenant rouges à 100° et rouge-brique à 200° . Fusible au-dessous du rouge en un liquide jaunâtre, qui, par refroidissement, se prend en une masse cristalline incolore.

On l'obtient en concentrant une solution d'acide vanadique dans la potasse, après y avoir ajouté assez d'acide acétique pour lui communiquer une couleur orangée, stable à l'ébullition.

En ajoutant de la potasse à une solution de métavanadate d'ammonium et en concentrant, on voit se déposer des aiguilles asbestoïdes, incolores, contenant 1 molécule d'eau éliminable à 110° . Ce sel est peut-être un orthovanadate acide $VO^4 \cdot KH^2$.

Métavanadate de sodium, VO^5Na . — Se prépare comme le sel de potassium, et se sépare par concentration à chaud sous forme de prismes blancs ou jaunâtres, facilement fusibles. Par évaporation à la température ordinaire, on obtient des prismes jaunâtres, contenant 2 molécules d'eau éliminables au-dessus de l'acide sulfurique.

Métavanadate de lithium, VO^5Li . — Très soluble, cristallise au sein d'une solution sirupeuse en groupes d'aiguilles radiées.

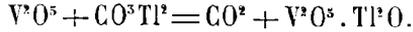
Métavanadate d'ammonium, $VO^5 \cdot AzH^4$. — Séché à 50° , il présente l'aspect d'une poudre blanche, qui, à une température plus élevée, perd un peu d'ammoniaque en se colorant en jaune. Il se dissout lentement dans l'eau froide et donne une liqueur incolore. A chaud, la dissolution se fait plus vite, mais la solution se teinte en jaune, à moins qu'on n'ajoute un excès d'ammoniaque. Cette solution refroidie donne des cristaux incolores, mais confus.

Le métavanadate d'ammoniaque chauffé à l'abri de l'air se décompose et laisse un résidu noir d'oxyde inférieur du vanadium; au contact de l'air il reste de l'acide vanadique.

Ce sel se prépare en dissolvant l'acide vanadique dans un excès d'ammoniaque, chauffant la liqueur et la laissant se concentrer.

Si à une solution obtenue en traitant par l'eau le produit de la fusion d'un oxyde vanadique avec du salpêtre on ajoute du sel ammoniac solide, il se dépose du métavanadate d'ammonium insoluble dans une liqueur chargée de sel ammoniac, sous forme de grains cristallins ou de poudre amorphe. On lave avec une solution de sel ammoniac, puis à l'alcool étendu.

Métavanadate de thallium, $V^2O^5 \cdot Tl^2O$. — Masse lamelleuse foncée, très peu soluble dans l'eau froide (1 partie dans 11 500 d'eau), plus soluble à chaud. Se prépare par fusion de l'anhydride vanadique avec du carbonate de thallium :



Métavanadate de baryum, $(VO^3)^2Ba_n \cdot H^2O$. — Précipité gélatineux jaune, devenant bientôt blanc et cristallin. Fond au rouge; un peu soluble dans l'eau froide.

Métavanadate de calcium, $(VO^3)^2Ca_n$. — Sel assez soluble. Par évaporation lente d'une solution de métavanadate ammonique, additionnée de chlorure de calcium, on obtient des croûtes cristallines blanches, ou des mamelons blanc-jaunâtre contenant 4 molécules d'eau éliminables à 180°. Fond au rouge et cristallise par refroidissement.

Métavanadate de strontium, $(VO^3)^2Sr \cdot 4H^2O$. — Se présente sous la forme de petits cristaux peu solubles, faciles à déshydrater. Il se prépare comme le sel de calcium, au moyen du métavanadate ammonique et du chlorure de strontium.

Métavanadate de magnésium, $(VO^3)^2Mg_n$. — Très soluble. Sa solution sirupeuse se prend en une masse radiée cristalline.

Métavanadate manganoux, $(VO^3)^2Mn_n$. — Soluble dans l'eau, et cristallisant de cette solution en cristaux brun foncé. Il se sépare sous la forme d'une poudre jaune d'ocre par addition d'alcool à un mélange dissous de métavanadate ammonique et de chlorure de manganèse.

Métavanadate ferreux, $(VO^3)^2Fe_n$. — Précipité gris-brun.

Métavanadate ferrique, $(VO^3)^6(Fe^3)_n$. — Précipité jaune clair, un peu soluble.

Métavanadate de cobalt, $(VO^3)^2Co_n$. — Précipité rougeâtre.

Métavanadate de nickel, $(VO^3)^2Ni_n$. — Soluble. Sa solution concentrée donne une masse cristalline de couleur sale. Il se prépare comme le sel manganoux.

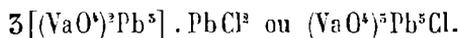
Métavanadate de zinc, $(VO^3)^2Zn_n$. — Blanc, insoluble dans l'eau.

Métavanadate de cadmium, $(VO^3)^2Cd_n$. — Précipité grenu, blanc, un peu soluble.

Métavanadate de plomb, $(VO^3)^2Pb_n$. — Se trouve dans le règne minéral (déchenite, vanadite rhomboïdale). Se prépare comme le sel barytique, auquel il ressemble beaucoup. Très peu soluble dans l'eau, qu'il colore cependant en jaune. Soluble dans l'acide azotique.

On trouve dans le règne minéral et on a produit artificiellement des combinaisons doubles de vanadates de plomb et de chlorure de plomb. Telle est la vanadinite, isomorphe avec le chlorophosphate et le chloro-

arséniate de plomb :



Elle représente une combinaison d'orthovanadate de plomb $(\text{VO}^5)^2 \cdot \text{Pb}^5$ et de chlorure de plomb. On l'obtient artificiellement en fondant dans les proportions voulues de l'acide vanadique, de l'oxyde de plomb et du chlorure de plomb. On reprend par l'eau bouillante. La vanadinite reste sous la forme d'aiguilles transparentes jaunes.

Métavanadate de mercure, $(\text{VO}^5)^2\text{Hg}_6$. — Précipité jaune-citron, un peu soluble.

Métavanadate de cuivre, $(\text{VO}^5)^2\text{Cu}_6$. — Masse amorphe soluble.

VANADATES ACIDES; DI- ET TRIVANADATES.



Divanadate de potassium, $(\text{V}^2\text{O}^5)^2 \cdot \text{K}^2\text{O}$. — Cristallise facilement par refroidissement de sa solution aqueuse bouillante, sous forme de prismes rhombiques à 4 molécules d'eau éliminables à 200°; couleur rouge-orangé.

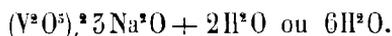
Se prépare par fusion du métavanadate avec de l'anhydride vanadique $(\text{V}^2\text{O}^5 \cdot \text{K}^2\text{O} + \text{V}^2\text{O}^5)$. On peut aussi précipiter par l'alcool une solution de métavanadate additionnée d'acide acétique jusqu'à coloration rouge persistante; ou faire bouillir l'anhydride vanadique avec une solution de métavanadate. Ce sel a aussi été obtenu en grandes lames jaune d'or en précipitant par l'alcool une solution de pyrovanadate acidulée par l'acide acétique et en faisant cristalliser le dépôt dans l'eau à 70°.

Divanadate de sodium, $(\text{V}^2\text{O}^5)^2 \cdot \text{Na}^2\text{O} \cdot 9\text{H}^2\text{O}$. — Se dépose en grandes lames brillantes, d'un rouge orangé vif, par le refroidissement d'une solution chaude de métavanadate, additionnée d'acide acétique. Il faut avoir soin d'éviter l'emploi d'un excès d'acide acétique, qui précipiterait de l'acide vanadique. Insoluble dans l'alcool; peu soluble dans l'eau froide et dans l'eau bouillante. 1 partie de ce sel suffit pour colorer en rouge 214 000 parties d'eau. Il fond au rouge sombre; le liquide se solidifie en une masse amorphe.

Dans la préparation du divanadate de sodium on obtient quelquefois un sel double, $\text{V}^2\text{O}^5 \cdot \text{Na}^2\text{O} + (\text{V}^2\text{O}^5)^2 \cdot \text{Na}^2\text{O} + 9\text{H}^2\text{O}$, sans doute lorsque la proportion convenable d'acide acétique n'a pas été atteinte; il est moins foncé et moins soluble que le divanadate.

La solution de divanadate chauffée au bain-marie donne un précipité brun de *trivanadate*, $(\text{V}^2\text{O}^5)^3 \cdot \text{Na}^2\text{O} \cdot 9\text{H}^2\text{O}$.

Par fusion de 4 molécules d'acide vanadique anhydre avec 6 molécules de carbonate de soude on obtient une masse qui, reprise par l'eau, fournit, après concentration à consistance sirupeuse, des cristaux d'un sel répondant à la formule



Divanadate d'ammonium, $(V^2O^5)_2 \cdot (AzH^4)^2O$. — Petits cristaux rouge-orangé foncé, insolubles dans l'alcool, solubles dans l'eau chaude. Il se prépare comme le sel de sodium correspondant.

Trivanadate d'ammonium, $(V^2O^5)_3 \cdot (AzH^4)^2O \cdot 5H^2O$. — Cristaux rouges, qui se déposent des eaux mères du divanadate. On l'obtient aussi par plusieurs cristallisations du divanadate dans de l'eau contenant de l'acide acétique. Il est notablement plus soluble que le divanadate.

Divanadate de lithium, $(V^2O^5)_2 \cdot Li^2O \cdot 9H^2O$. — Gros cristaux jaune-rouge, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool concentré. Pour le préparer, on fond l'anhydride vanadique avec du carbonate de lithine. Le résidu est repris par l'eau; la solution est additionnée d'acide acétique jusqu'à coloration rouge et précipitée par l'alcool, qui sépare une poudre cristalline orangée, qu'on fait recristalliser dans l'eau.

Les *vanadates acides de thallium* décrits sont :

$(V^2O^5)_2 \cdot 3(Tl^2O)$ ou divanadate basique. — Poudre jaune, qui se dépose lorsqu'on ajoute du sulfate de thallium à une solution de pyrovanadate de sodium; il se sépare de la soude.

$(V^2O^5)_7 \cdot 6(Tl^2O)$. — Poudre cristalline, blanc sale, qui se précipite par addition de sulfate thallique à une solution de métavanadate ammonique.

Divanadate de baryum, $(V^2O^5)_2 \cdot Ba_2O$. — Prismes jaune-orangé ou poudre cristalline jaune, très peu soluble dans l'eau.

On mélange en proportions équivalentes des solutions de chlorure de baryum et de divanadate alcalin et on abandonne le liquide à l'évaporation spontanée, ou on précipite par l'alcool.

On a décrit un vanadate de baryum offrant la composition



Il se présente sous la forme de cristaux rouges radiés, qui se déposent à la longue d'une solution bouillante de divanadate sodique additionnée d'azotate de baryum.

Divanadate de strontium, $(V^2O^5)_2 \cdot Sr_2O \cdot 9H^2O$. — Une solution chaude et concentrée de divanadate de sodium, additionnée de chlorure de strontium, le dépose par refroidissement sous la forme de cristaux rouges, inaltérables à l'air.

Dans les mêmes conditions on a obtenu des tables orangées clinorhombiques, répondant à la formule $3[(V^2O^5)^2 \cdot SrO] + V^2O^5 \cdot SrO + 30H^2O$.

Trivanadate de strontium, $(V^2O^5)^3 \cdot SrO \cdot 14H^2O$. — Lorsqu'on ajoute du chlorure de strontium à une solution bouillante de divanadate de sodium ou d'ammonium additionnée d'acide acétique, il se dépose un sel basique, sous la forme d'un précipité jaune; la liqueur fournit ensuite de grands cristaux rouges, à reflets dorés, inaltérables à l'air.

Divanadate de calcium, $(V^2O^5)^2 \cdot Ca_2O \cdot 9H^2O$. — Sel soluble, qui se dépose par évaporation en grands cristaux rouge-orangé.

Divanadate de magnésium, $(V^2O^5)^2 \cdot Mg_2O \cdot 8H^2O$. — Lamelles jaunes; moins soluble que le métavanadate de magnésium.

Divanadate de manganèse, $(V^2O^5)^2 \cdot Mn_2O$. — Cristallise en petits grains rouges; est moins soluble que le métavanadate.

Divanadate de zinc, $(V^2O^5)^2 \cdot Zn_2O$. — Cristaux transparents, jaune-orangé; très soluble.

Divanadate ferreux, $(V^2O^5)^2 \cdot Fe_2O$. — Précipité vert foncé, prenant au bout d'un certain temps un aspect cristallin.

Divanadate de cobalt, $(V^2O^5)^2 \cdot Co_2O$. — Sel soluble dans l'eau et précipitable par l'alcool.

Divanadate de nickel, $(V^2O^5)^2 \cdot Ni_2O$. — Cristaux prismatiques jaunes.

Divanadate de cadmium, $(V^2O^5)^2 \cdot Cd_2O$. — Sel soluble.

Divanadate de cuivre, $(V^2O^5)^2 \cdot Cu_2O$. — Croûtes cristallines jaunes, solubles.

Divanadate de mercure, $(V^2O^5)^2 \cdot Hg_2O$. — Sel soluble dans l'eau, non précipitable par l'alcool.

Divanadate basique d'argent, $(V^2O^5)^2 \cdot 3Ag^2O$. — Précipité jaune foncé, obtenu par les sels d'argent réagissant sur le divanadate de sodium.

Divanadate mercurieux, $(V^2O^5)^2 \cdot (Hg^2O)$. — Précipité jaune-orangé.

VANADITES OU HYPOVANADATES, $(V^2O^5)^2 \cdot M^2O$.

L'anhydride hypovanadique, V^2O^5 (voir *Oxydes du vanadium*), peut s'unir aux oxydes alcalins pour former des sels bruns, solubles et cristallisables, qui donnent avec les sels métalliques des précipités insolubles bruns d'hypovanadates métalliques.

Pour préparer les sels alcalins et le sel ammoniacal, on ajoute de l'alcali ou de l'ammoniaque à une solution d'un sel hypovanadique (azotate), jusqu'à redissolution du précipité brun d'abord formé et on abandonne la liqueur à elle-même dans un vase fermé; le vanadite se dépose peu à peu. Ces sels ne correspondent pas aux phosphites.

ACIDE NIOBIQUE ET NIOBATES.

L'acide niobique, Ni^2O^5 , se rencontre, associé à l'acide tantalique, et souvent aussi à l'acide titanique et à l'acide stannique, combiné à divers oxydes basiques, dans plusieurs minéraux toujours très rares ; tels sont :

La columbite, en grande partie formée de niobates de protoxyde de fer et de manganèse ;

La samarskite ou niobate d'urane ;

La fergusonite et la tyrite, qui sont des niobates d'yttria ;

L'euxénite ou niobotitanate d'yttria et d'urane.

Les minéraux niobiques sont facilement attaqués par fusion avec trois fois leur poids de bisulfate de potasse. On reprend la masse par l'eau et par l'acide chlorhydrique étendu. L'acide niobique mélangé d'acide tantalique reste insoluble.

Ce produit, lavé, mais non calciné, est traité par l'acide fluorhydrique employé en quantité suffisante pour amener la dissolution. A la solution bouillante et concentrée au besoin on ajoute du fluorhydrate de fluorure de potassium, 0^{gr},25 par gramme d'acide. Par refroidissement, il se dépose du fluotantalate, qui n'est soluble que dans 157 parties d'eau acidulée à l'acide fluorhydrique, tandis que le fluoxyniobate formé en même temps est soluble dans 12,5 à 13 parties d'eau froide.

La liqueur filtrée et les eaux de lavage¹ sont concentrées et additionnées à nouveau de fluorure de potassium. Si, par refroidissement, il se sépare encore des aiguilles de fluotantalate mélangées de fluoxyniobate en lamelles, on redissout les lamelles et on sépare les aiguilles par une nouvelle filtration.

Lorsqu'on s'est débarrassé ainsi de l'acide tantalique, on ajoute de l'acide sulfurique à la solution, on évapore et on reprend par l'eau. L'acide niobique reste insoluble.

On peut aussi préparer l'acide niobique en décomposant le chlorure de niobium ou l'oxychlorure, $NbCl^5$ ou $NbOCl^5$, par l'acide sulfurique concentré ; on ajoute de l'eau et on fait bouillir.

L'anhydride niobique est blanc à froid et jaune à chaud. Sa densité varie de 4,57 à 4,52.

En décomposant le chlorure ou l'oxychlorure par l'eau on obtient un hydrate $Ni^2O^5 \cdot H^2O$, sous la forme d'une masse blanche amorphe, devenant cristalline au bout d'un certain temps.

L'acide niobique se dissout dans l'acide sulfurique concentré ; la

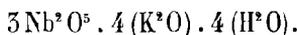
1. On continue le lavage jusqu'à ce que le tannin ne colore plus le liquide filtré.

solution peut être étendue d'eau sans se troubler, mais par ébullition elle laisse déposer tout l'acide niobique à l'état anhydre. Les autres acides minéraux ne dissolvent pas l'acide niobique. Lorsque celui-ci a été récemment précipité, il se dissout dans les alcalis; après calcination, il ne s'y combine que par voie de fusion.

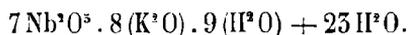
Les niobates alcalins sont solubles; les autres niobates sont insolubles et s'obtiennent par double décomposition entre un niobate soluble et un sel métallique.

Marignac a décrit un grand nombre de niobates alcalins très bien cristallisés.

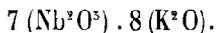
Niobates alcalins. — En fondant 1 partie d'acide niobique pur avec 2 à 3 parties de carbonate de potasse, en reprenant la masse par l'eau et en laissant la solution s'évaporer lentement dans le vide, on obtient des cristaux limpides et brillants, dérivant d'un prisme rhomboïdal oblique, qui s'effleurissent à l'air, et perdent à 100° 14,5 pour 100 d'eau. La composition du sel ainsi séché répond à la formule



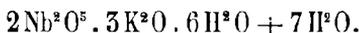
Ce sel séché à 100° étant redissous dans l'eau, la solution fournit, par évaporation lente, des cristaux octaédriques tronqués sur les six sommets et se rattachant au prisme rhomboïdal droit. Leur composition répond à la formule



A 100°, ce sel perd 23 molécules d'eau et les autres (9 molécules) à une température plus élevée. Il reste un composé de formule



En ajoutant de la potasse à la solution de l'un des deux sels précédents, $3(\text{Nb}^2\text{O}^5) \cdot 4\text{K}^2\text{O} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ ou $7(\text{Nb}^2\text{O}^5) \cdot 8(\text{K}^2\text{O}) \cdot 9\text{H}^2\text{O}$, on obtient par évaporation spontanée des octaèdres tronqués sur quatre de leurs sommets, dont la composition est donnée par la formule



Les 7 molécules d'eau mises à part sont éliminables à 100°.

Une solution de fluoxyniobate bouillie avec du carbonate de potasse laisse déposer un niobate acide, insoluble dans l'eau et pulvérulent, répondant à la formule



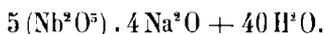
L'eau étant mise à part, on peut envisager le premier sel potassique, $5\text{Nb}^2\text{O}^5 \cdot 4\text{K}^2\text{O}$, comme une combinaison de 2 molécules de niobate neutre $2[(\text{Nb}^2\text{O}^5) \cdot \text{K}^2\text{O}]$ avec 1 molécule de niobate bipotassique $\text{Nb}^2\text{O}^5 \cdot 2\text{K}^2\text{O}$.

Le second sel, $7\text{Nb}^2\text{O}^5 \cdot 8\text{K}^2\text{O}$, renfermerait 6 molécules de $\text{Nb}^2\text{O}^5 \cdot \text{K}^2\text{O}$ et 1 molécule de $\text{Nb}^2\text{O}^5 \cdot 2\text{K}^2\text{O}$.

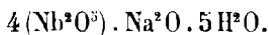
Le sel $2\text{Nb}^2\text{O}^5 \cdot 3\text{K}^2\text{O}$ se laisse envisager comme formé de $\text{Nb}^2\text{O}^5 \cdot \text{K}^2\text{O} + \text{Nb}^2\text{O}^5 \cdot 2\text{K}^2\text{O}$.

Le niobate de sodium, $\text{Nb}^2\text{O}^5 \cdot \text{Na}^2\text{O}$, a pu être obtenu par fusion de l'acide niobique avec de la soude. La masse est reprise par l'eau, qui enlève d'abord l'excès de soude. Par ébullition avec une nouvelle quantité d'eau, on dissout le niobate, qui cristallise par refroidissement; il n'est, en effet, soluble que dans 200 parties d'eau froide et dans 75 parties d'eau bouillante. Les cristaux renferment 6 molécules d'eau, éliminables à 100° . L'acide niobique maintenu en fusion avec du carbonate de soude, jusqu'à poids constant, élimine la moitié de son poids d'acide carbonique, c'est-à-dire 5 molécules pour 1 d'acide niobique : ce qui correspond à la formation du sel tribasique $\text{Nb}^2\text{O}^5 \cdot 3\text{Na}^2\text{O} = \text{NbO}^3\text{Na}^3$ ou sel normal saturé; l'eau le décompose en soude et en sel neutre, $\text{Nb}^2\text{O}^5 \cdot \text{Na}^2\text{O} = 2(\text{NbO}^3\text{Na})$ ou métaniobate.

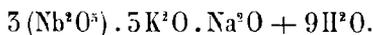
En chauffant le mélange d'acide niobique et de carbonate de soude à une température moins élevée, on peut former des sels acides solubles et cristallisables. Celui qui se rencontre le plus souvent renferme



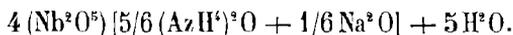
En dirigeant un courant d'acide carbonique dans une solution de métaniobate neutre $\text{Nb}^2\text{O}^5 \cdot \text{Na}^2\text{O}$, il se sépare un sel acide, gélatineux, contenant



On a aussi décrit un niobate double de potasse et de soude de formule



En ajoutant du sel ammoniac à du niobate de sodium dissous, on sépare un précipité volumineux contenant



Le niobate de soude donne avec les sels métalliques des précipités que l'on peut représenter par les formules $\text{NbO}^3\text{Ag} \cdot \text{H}^2\text{O}$, $(\text{NbO}^3)^2\text{Mg}_n \cdot 4\text{H}^2\text{O}$, $(\text{NbO}^3)^2\text{Ca} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, $(\text{NbO}^3)^2(\text{Hg}^2)_n \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, $(\text{NbO}^3)^6(\text{Fe}^3)_n \cdot 8\text{H}^2\text{O}$, qui correspondent au type métaniobique.

Réactions des niobates alcalins solubles.

Acide chlorhydrique	Précipité volumineux, soluble dans un excès de potasse.
Acide cyanhydrique	Précipité immédiat.
Sulfhydrate d'ammoniaque	Rien.
Chlorures de baryum et de calcium	Précipités blancs, insolubles dans l'eau et le chlorhydrate d'ammoniaque.
Azotate d'argent.	Précipité blanc-jaunâtre.
Cyanure de potassium	Précipité blanc.
Tannin.	Précipité rouge-orangé foncé, volumineux, lorsque le liquide est additionné d'acides sulfurique ou chlorhydrique
Acides sulfurique étendu	Précipitation complète de l'acide niobique.
Acides azotique et acétique.	Précipité abondant, insoluble à l'ébullition.

Le zinc et l'acide chlorhydrique y développent une belle coloration bleue, passant peu à peu au brun.

Les niobates insolubles sont souvent difficilement attaquables par les acides, surtout lorsqu'ils ont subi une calcination; mais la fusion avec du bisulfate de potasse les décompose tous.

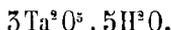
ACIDE TANTALIQUE ET TANTALATES.

L'acide tantalique, Ta^2O_5 , accompagne l'acide niobique dans les minéraux niobifères. Nous avons vu comment, par fusion avec le bisulfate de potasse, et traitement par l'eau de la masse fondue, on isolait un mélange d'acides tantalique et niobique, et comment on opère la séparation de ces deux acides voisins et similaires en utilisant la différence de solubilité des fluotantalates et des fluoxyniobates de potassium.

On chauffe la tantalite (tantarate de protoxyde de fer et de manganèse, avec niobate) avec 6 à 8 parties de bisulfate de potasse, dans un creuset de platine, jusqu'à fusion tranquille; la masse refroidie et pulvérisée est mise en digestion avec de l'eau et lavée. Le résidu est traité par du sulfhydrate d'ammoniaque. L'étain et le tungstène passent en solution sous forme de sulfosels; le sulfure de fer est dissous dans l'acide chlorhydrique étendu. On convertit ensuite en fluosel. Le fluotantalate, très peu soluble à froid, cristallise en aiguilles, que l'on décompose par l'acide sulfurique concentré; on chasse l'excès d'acide sulfurique, on chauffe à 400° , et on traite de nouveau par l'eau, qui dissout le bisulfate de potasse. Le sulfate tantalique, qui reste sous la forme de petits cristaux, est calciné. Le résidu est l'anhydride tantalique. C'est une poudre blanche à froid, jaunâtre à chaud. Sa densité a été trouvée variable. Elle se rapproche de 8,0.

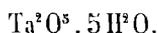
On connaît plusieurs hydrates tantaliques.

Par fusion de l'anhydride avec le bisulfate de potasse, suivie d'un lavage à l'eau et à l'ammoniaque, on obtient un hydrate qui, séché à 100°, contient



Par décomposition lente du chlorure de tantale au contact de l'air humide, il se forme un hydrate cristallin, $\text{Ta}^2\text{O}^5 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$; si l'action de l'eau s'effectue brusquement, l'hydrate est amorphe et contient $2(\text{Ta}^2\text{O}^5) \cdot 5\text{H}^2\text{O}$.

Par ébullition du sulfate tantalique avec la soude, on obtient



Les solutions des tantalates alcalins fournissent par l'acide sulfureux un dépôt d'hydrate pur.

Les précipités que donnent d'autres acides minéraux retiennent toujours une certaine quantité de ces derniers, associés à l'hydrate tantalique.

L'acide tantalique peut jouer le rôle de base faible, ainsi que celui d'acide.

D'après Marignac, les tantalates alcalins répondent aux deux hydrates $\text{TaO}^5\text{H}(\text{Ta}^2\text{O}^5 \cdot \text{H}^2\text{O})$ et $\text{Ta}^6\text{O}^{19}\text{H}^8 [5(\text{Ta}^2\text{O}^5) \cdot 4\text{H}^2\text{O}]$.

Ceux du premier type sont insolubles; ceux du second type sont solubles et cristallisables.

On obtient les premiers en fondant à basse température l'acide tantalique avec un carbonate alcalin; ou encore en calcinant les seconds et en reprenant par l'eau, qui laisse les tantalates insolubles.

Tantalate de potassium, $\text{Ta}^6\text{O}^{19}\text{K}^8$ ou $3(\text{Ta}^2\text{O}^5) \cdot 4\text{K}^2\text{O}$. — Il cristallise par l'évaporation dans le vide de sa solution en prismes clinorhombiques transparents, contenant 16 molécules d'eau, et isomorphes avec le niobate $5(\text{Nb}^2\text{O}^5) \cdot 4\text{K}^2\text{O} \cdot \text{Aq}$.

Ces cristaux se dissolvent sans décomposition dans l'eau tiède, et la solution les dépose à nouveau par concentration lente. A l'ébullition, ou sous l'influence de l'acide carbonique de l'air, il perd de la potasse en devenant insoluble par suite de la formation du sel $3[(\text{Ta}^2\text{O}^5)\text{K}^2\text{O}]$. Le même résultat se produit lorsqu'on chauffe à 100° le sel cristallisé; l'eau enlève de la potasse, et laisse le métatantalate insoluble. On obtient le tantalate de potasse soluble en dissolvant l'acide tantalique dans 2 à 3 parties d'hydrate de potasse fondu. La masse reprise par l'eau se dissout entièrement, et la solution fournit des cristaux par évaporation dans le vide. On peut aussi calciner à haute température

l'acide tantalique avec du carbonate de potasse, enlever ensuite l'excès de ce dernier par peu d'eau, et dissoudre le résidu dans l'eau tiède.

Tantalate de soude, $Ta^6O^{19}Na^8 + 25H^2O$. — Il s'obtient comme le sel correspondant de potasse; il cristallise en pyramides hexagonales; il est peu soluble dans l'eau et tout à fait insoluble en présence d'un excès de soude. Chauffé à 400° , il se scinde en soude et en métatantalate insoluble, $Ta^2O^5 \cdot Na^2O$ ou $2(TaO^5Na)$.

Le tantalate de baryum.	$Ta^6O^{19}Ba_4 \cdot 6H^2O$,
Le tantalate de magnésium. . . .	$Ta^6O^{19}Mg^3 \cdot 9H^2O$,
Le tantalate d'argent.	$Ta^6O^{19}Ag^8 \cdot 3H^2O$,
Le tantalate mercureux	$Ta^6O^{19}(Hg^2)^4 \cdot 5H^2O$,
Le tantalate de chaux	$Ta^6O^{19}Ca^4 \cdot Aq$,

sont des précipités insolubles, amorphes ou cristallins, fournis par les tantalates alcalins solubles dans les solutions des sels métalliques.

Réactions des tantalates solubles :

Les solutions des tantalates alcalins solubles [type $\exists (Ta^2O^5) \cdot 4M^2O$] sont précipitées :

Par l'acide sulfurique étendu à l'ébullition (incomplètement : l'addition d'un excès d'ammoniaque active la précipitation de l'acide tantalique);

Par l'acide chlorhydrique et l'acide azotique (le précipité se dissout dans un excès d'acide; il est insoluble dans la potasse);

Par l'acide oxalique (le précipité se dissout à l'ébullition dans un excès d'acide);

Par l'acide acétique (le précipité est insoluble dans un excès);

L'acide cyanhydrique et les cyanures alcalins ne précipitent pas les solutions des tantalates (différence d'avec les niobates).

Sels ammoniacaux — Précipité de sel ammoniacal acide.

Azotate d'argent. — Précipité blanc.

Azotate mercureux — Précipité jaune-verdâtre.

Teinture de noix de galle. — Précipité jaune pâle après addition d'un acide.

Le zinc et l'acide chlorhydrique ne colorent pas en bleu les solutions des tantalates, à moins qu'elles ne contiennent un niobate.

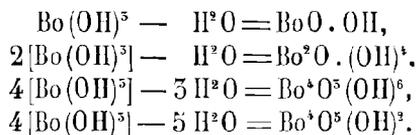
BORATES.

Dans ses combinaisons avec le chlore, le brome, l'iode, le fluor, l'oxygène, le soufre, les radicaux alcooliques et l'oxydyle, le bore

fonctionne comme élément trivalent. Sous ce rapport, il se rapproche de l'azote, du phosphore et de l'arsenic, qui, dans beaucoup de leurs combinaisons, offrent également la trivalence. Cependant il s'en éloigne assez par d'autres caractères chimiques pour qu'il y ait intérêt à lui laisser une place à part.

L'acide borique, Bo^2O^5 à l'état anhydre, et $\text{Bo}^2\text{O}^5\cdot 3\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{Bo}(\text{OH})^5$ à l'état hydraté, vérifient aussi la trivalence du bore. Il en est de même des éthers boriques, $\text{Bo}(\text{OR})^5$.

Tous les borates métalliques, et on en connaît qui répondent à divers types de formules, se laissent dériver, par des substitutions totales ou partielles d'un métal à l'hydrogène, de l'hydrate normal, $\text{Bo}(\text{OH})^5$, ou d'acides boriques condensés, résultant de l'union de 2 ou de plusieurs molécules d'hydrate normal, union réalisée avec perte d'eau; ainsi



On peut aussi les représenter comme résultant de l'union de 1 ou plusieurs molécules d'anhydride borique avec 1 ou plusieurs molécules de base.

On prépare généralement les borates par combinaison directe, ou par calcination avec l'acide borique d'un sel à acide volatil, qui est déplacé à haute température par l'acide borique fixe. Les borates insolubles peuvent être obtenus par double décomposition entre un borate alcalin soluble et un sel métallique.

L'acide borique étant un acide très faible, on peut l'enlever à certains borates insolubles par la seule action de l'eau bouillante.

Cet effet de décomposition par l'eau est sensible même avec les borates à base d'alcali. Ainsi une solution très concentrée de borax colorée avec du tournesol bleu, que l'on rougit faiblement par une addition convenable d'acide acétique, devient bleue par la dilution, celle-ci mettant en liberté une certaine quantité de soude.

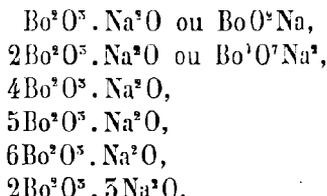
Les borates solubles donnent des précipités avec les chlorures de baryum, de calcium, l'alun, les sels de plomb, de zinc, de nickel, de cobalt, de manganèse, de sesquioxyde de fer, de cuivre.

Une solution concentrée de borax précipite le nitrate d'argent; le précipité est soluble dans l'eau en excès. Si la solution de borax est étendue, il se forme un précipité d'oxyde d'argent.

Les sels mercurieux et mercurique sont également précipités. Les meilleurs caractères des borates, en général, résultent de la mise en

évidence de l'acide borique : coloration verte de la flammé de l'alcool après addition d'acide sulfurique ; coloration brune du papier de curcuma après addition d'acide chlorhydrique. Cette coloration passe au bleu foncé sous l'influence de l'ammoniaque.

Borates sodiques. — Ils répondent par leur composition, et à l'état anhydre, aux rapports suivants entre l'acide borique, Bo^2O^3 , et l'oxyde de sodium, Na^2O :



Le borate normal, $\text{Bo}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{Na}^2\text{O}$ ou $\text{Bo}(\text{ONa})^3$, n'a pas été isolé.

La plus importante de ces six espèces est le *borax ordinaire*, $2\text{Bo}^2\text{O}^3 \cdot \text{Na}^2\text{O}$, qui cristallise en prismes rhombiques, contenant 10 molécules d'eau de cristallisation. Sa solubilité dans l'eau augmente beaucoup avec la température. D'après Poggiale, 100 parties d'eau dissolvent :

A 0°	2,55 de borax
A 20°	7,83
A 40°	17,90
A 60°	40,45
A 80°	76,20
A 100°	201,45.

La solution saturée bout à $105,5^\circ$, et ne contient alors plus que les 10 molécules d'eau de cristallisation.

L'alcool ne dissout pas le borax.

Nous avons déjà dit que ce sel, en solution étendue, paraît entièrement dissocié en hydrate de soude et acide borique dissous, et se comporte vis-à-vis des réactifs comme une lessive étendue de soude caustique, précipitant, par exemple, de l'oxyde d'argent avec le nitrate d'argent.

Les cristaux prismatiques à 10 molécules d'eau, $2\text{Bo}^2\text{O}^3 \cdot \text{Na}^2\text{O} \cdot 10\text{H}^2\text{O}$, ne se séparent, par refroidissement d'une solution aqueuse, que si la concentration de celle-ci ne dépasse pas 22° Baumé. Avec une solution concentrée à 50° Baumé, il se sépare, dès que la température s'est abaissée à 79° , des cristaux octaédriques réguliers à 5 molécules d'eau de cristallisation, $2\text{Bo}^2\text{O}^3 \cdot \text{Na}^2\text{O} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. Si la température s'abaisse au-dessous

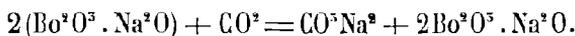
de 56°, il commence à se déposer des cristaux prismatiques à 10 molécules d'eau. Le borax octaédrique est plus compact et plus dur que le prismatique. Au bout d'un certain temps, ces cristaux conservés au contact de l'air se changent, en absorbant de l'humidité, en un agrégat opaque de cristaux prismatiques.

Le borax prismatique subit par la chaleur une demi-fusion dans son eau de cristallisation et se convertit en un liquide visqueux qui, en perdant de l'eau, se boursofle et se transforme en une masse poreuse blanche, qu'une température plus élevée (rouge sombre) amène à fusion vitreuse. Le borax en fusion est susceptible de dissoudre des oxydes métalliques, qui le colorent de diverses façons selon l'espèce d'oxyde. Cette propriété est utilisée dans les essais par voie sèche.

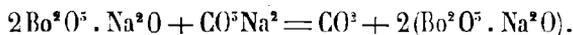
Le borax peut se préparer en ajoutant une proportion convenable d'acide borique cristallisé à une solution bouillante de carbonate de soude (12 parties de cristaux de soude, et 10 parties d'acide borique cristallisé du commerce, contenant 10 à 12 pour 100 d'impuretés).

Pour les applications et la fabrication industrielle du borax, voir *Sels de soude*.

Le métaborate ou borate neutre, BoO^2Na ou $\text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot \text{Na}^2\text{O}$, cristallise par refroidissement lent de sa solution aqueuse en grands prismes clinorhombiques, contenant 4 molécules d'eau. A 57°, ces cristaux subissent la fusion aqueuse; après refroidissement à 0°, le liquide fournit des cristaux à 3 molécules d'eau. Séché dans le vide, il retient 2 molécules d'eau. Au contact de l'air chargé d'acide carbonique, les cristaux de métaborate se transforment en un mélange de borax et de carbonate de soude :



On prépare le métaborate par une réaction inverse de celle-ci, en fondant un mélange de 1 molécule de borax avec 1 molécule de carbonate de soude :



La masse fondue est traitée par l'eau, et la solution est concentrée à cristallisation.

On a décrit une combinaison de métaborate et de fluorure de sodium, $\text{BoO}^2\text{Na} \cdot 5\text{FlNa}$, cristallisée en prismes rectangulaires, et obtenue en saturant par la soude l'acide fluoxyborique, $\text{BoO}^2\text{H} \cdot 5\text{FlH}$.

Le borax forme avec le fluorure de sodium une combinaison renfermant $2\text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot \text{Na}^2\text{O} \cdot 12\text{NaFl} + 22\text{H}^2\text{O}$.

Le borate $4\text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot \text{Na}^2\text{O} \cdot 10\text{H}^2\text{O}$ se forme en versant une solution de

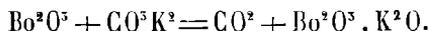
borax dans une solution de sel ammoniac ; il se dégage de l'ammoniaque. Après concentration, il se sépare d'abord du borax, puis des croûtes cristallines ayant la composition correspondant à la formule précédente.

Le borate $5\text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot \text{Na}^2\text{O}$. Aq cristallise en aiguilles minces, par refroidissement d'une solution de 5 molécules d'acide borique dans 1 molécule de soude caustique dissoute.

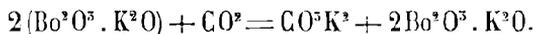
En dissolvant jusqu'à refus l'acide borique dans une solution de borax, on obtient le sel $6\text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot \text{Na}^2\text{O}$.

Par fusion du borax avec un excès de carbonate de soude, on a le sel $2\text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot 3\text{Na}^2\text{O}$.

Borates de potasse. — 1° $\text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot \text{K}^2\text{O}$. — Pour le préparer, on fond ensemble molécules égales de carbonate de potasse et d'acide borique :



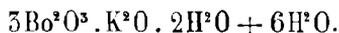
Ce sel est peu soluble dans l'eau. Ses cristaux ne paraissent pas nets, et appartiennent probablement au système clinorhombique. L'acide carbonique le convertit en biborate :



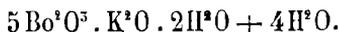
2° $\text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot 2\text{K}^2\text{O}$ s'obtient en chauffant au rouge l'acide borique anhydre, avec un excès de carbonate de soude.

3° Lorsqu'on sursature par l'acide borique une solution bouillante de carbonate de potasse, et qu'on ajoute ensuite de la potasse caustique jusqu'à réaction franchement alcaline, on forme le sel $\text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot (\text{KH})\text{O}$ ou $2\text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot \text{K}^2\text{O} \cdot \text{H}^2\text{O}$, qui cristallise avec 2 ou 5 molécules d'eau. $\text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot (\text{KH})\text{O} + 2\text{H}^2\text{O}$ se présente sous la forme de prismes réguliers à 6 pans, terminés par des pyramides hexagonales, très solubles dans l'eau et à réaction alcaline ; $\text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot (\text{KH})\text{O} + 5\text{H}^2\text{O}$ ou $2\text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot \text{K}^2\text{O} \cdot \text{H}^2\text{O} + 10\text{H}^2\text{O}$ cristallise en prismes orthorhombiques.

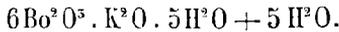
4° Dans la préparation précédente, on obtient un autre sel, cristallisé en prismes rectangulaires orthorhombiques, avec pyramides quadrangulaires ; sa composition correspond à la formule



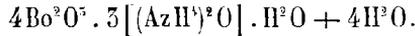
5° Si à une solution bouillante de carbonate de potasse on ajoute de l'acide borique jusqu'à réaction acide, on obtient par refroidissement des prismes brillants, inaltérables à l'air, peu solubles dans l'eau et dont la solution est neutre. Leur composition répond à la formule



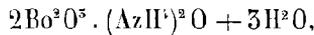
6° A cette liste il convient d'ajouter le composé



Borates d'ammoniaque. — 1° L'acide borique cristallisé, saturé de gaz ammoniac, donne le sel



2° Par solution de l'acide borique cristallisé dans un excès d'ammoniaque caustique, on forme le sel

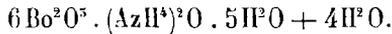


qui correspond au n° 3 des sels potassiques. Cristaux quadratiques efflorescents.

3° $4 \text{Bo}^2\text{O}^5 . (\text{AzH}^3)^2\text{O} . 3 \text{H}^2\text{O} + 4 \text{H}^2\text{O}$. — S'obtient en dissolvant l'acide borique dans l'ammoniaque caustique étendue, jusqu'à neutralisation. Par refroidissement lent de la liqueur, il se dépose des cristaux orthorhombiques, inaltérables à l'air, solubles dans 8 parties d'eau froide.

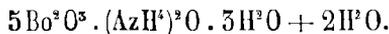
On trouve dans l'acide borique des lagoni de Toscane des tablettes jaunes microscopiques, rectangulaires, ayant les propriétés du gypse, et dont la composition, sauf l'eau de cristallisation, est la même que celle du sel précédent, $4 \text{Bo}^2\text{O}^5 . (\text{AzH}^3)^2\text{O} . 3 \text{H}^2\text{O} + \text{H}^2\text{O}$.

La larderellite, — c'est le nom donné à ce produit, — étant redissoute dans l'eau, fournit des cristaux de formule

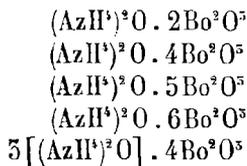


4° $5 \text{Bo}^2\text{O}^5 . (\text{AzH}^3)^2\text{O} . 4 \text{H}^2\text{O} + 4 \text{H}^2\text{O}$. — Prismes aplatis, clinorhombiques, groupés en croix, inaltérables à l'air, solubles dans 8 parties d'eau froide. Pour le préparer, on dissout un excès d'acide borique dans l'ammoniaque caustique et on fait recristalliser.

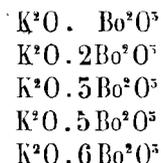
5° Dans des conditions analogues, on a aussi obtenu un sel cristallisé répétant à la formule



En négligeant l'eau inscrite dans ces formules comme eau de constitution, les divers sels répondraient aux types :



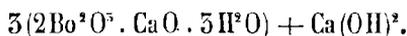
types déjà observés, pour la plupart, avec les sels de potasse, dont les nos 1, 3, 4, 5 et 6 sont représentés, eau mise à part, par les formules :



Borates de lithine, $\text{Bo}^2\text{O}^5 . \text{Li}^2\text{O}$. — Cristaux opalins, obtenus en évaporant une solution d'acide borique saturée par du carbonate de lithine.

Borates de chaux, $\text{Bo}^2\text{O}^5 . \text{CaO} . \text{Aq}$. — Les solutions de borate de soude neutre, $\text{Bo}^2\text{O}^5 . \text{Na}^2\text{O}$, donnent avec les sels de chaux un précipité blanc qui, séché à 100° , répond à la formule $\text{Bo}^2\text{O}^5 . \text{CaO} . 2\text{H}^2\text{O}$. A 200° , il ne retient plus que 1 molécule d'eau; au-dessus de 300° , il devient anhydre.

Le borax, $2\text{Bo}^2\text{O}^5 . \text{Na}^2\text{O} . \text{Aq}$, précipite à froid un composé de formule $5\text{Bo}^2\text{O}^5 . 3\text{CaO}$, qui retient plus ou moins d'eau, selon la température de dessiccation. Il perd de l'acide borique par lavage, et se change en



Si la précipitation par le borax se fait à chaud, le précipité séché à 100° renferme $5(2\text{Bo}^2\text{O}^5 . \text{CaO}) . 3\text{H}^2\text{O} . \text{Ca}(\text{OH})^2$.

La *boronatocalcite*, que l'on rencontre en Bolivie et dans le voisinage d'Iquique, dans les gisements de salpêtre du Chili, sous la forme de rognons arrondis et friables, de couleur brunâtre à l'extérieur, intérieurement blancs et à texture fibreuse avec éclat soyeux, renferme de l'acide borique combiné à la chaux et à la soude; sa composition peut se représenter par la formule $2\text{Bo}^2\text{O}^5 . \text{Na}^2\text{O} + 3\text{Bo}^2\text{O}^5 . 2\text{CaO} + 15\text{H}^2\text{O}$.

Ce sel est utilisé dans la fabrication du borax.

Borates de baryte, $\text{Bo}^2\text{O}^5 . \text{BaO} . \text{H}^2\text{O}$. — Précipité à froid d'une solution de chlorure de baryum par le borate neutre de soude ($\text{Bo}^2\text{O}^5 . \text{Na}^2\text{O}$), et séché à 100° , il retient 1 molécule d'eau. Le précipité est notablement soluble dans l'eau. Formé dans des liqueurs chaudes, il retient après dessiccation à 100° une plus forte proportion d'eau.

Avec le borax ou le diborate de soude, le sel formé contient $5\text{Bo}^2\text{O}^5 . 3\text{BaO}$, uni à des quantités d'eau variant avec la température de dessiccation. Par lavage on le dissout peu à peu, mais sans modifier sensiblement sa composition, comme cela arrive avec le sel de chaux.

Borates de strontium. — Ils sont en tout semblables à ceux de baryte.

Borates de magnésie. — Une solution de borax, ajoutée à froid à une solution de sulfate de magnésie, ne donne pas de précipité. En chauffant la liqueur, on obtient un dépôt qui se redissout par refroidissement.

Le mélange de sulfate de magnésie et de borax dissous, abandonné quelque temps à une basse température, peut fournir des aiguilles cristallines de borate neutre de magnésie, $\text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot \text{MgO} \cdot 8\text{H}^2\text{O}$, insolubles dans l'eau froide et dans l'eau chaude; il se sépare ensuite de gros cristaux hydratés de borate double de soude et de magnésie.

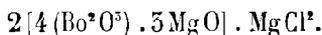
Le précipité obtenu par ébullition d'un mélange de borax et de sulfate de magnésie dissous renferme $\text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot 3\text{MgO} \cdot 9\text{H}^2\text{O}$. Ce précipité, du reste, a une composition un peu variable, suivant les conditions dans lesquelles on l'obtient.

L'hydrate magnésien, bouilli avec une solution aqueuse d'acide borique, se dissout en donnant une liqueur à réaction alcaline, qui dépose par concentration des grains cristallins répondant à la formule $3\text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot \text{MgO} \cdot 8\text{H}^2\text{O}$. Ces cristaux se redissolvent dans l'eau avec une extrême lenteur.

Dans les mêmes conditions, avec un excès d'acide borique, on forme le sel $6\text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot \text{MgO} \cdot 18\text{H}^2\text{O}$.

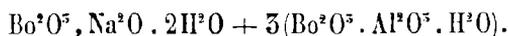
Ebelmen a obtenu le borate tribasique, $\text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot 3\text{MgO}$, sous forme de cristaux radiés à éclat nacré, en dissolvant la magnésie dans un excès d'acide borique anhydre fondu, et en maintenant la masse pendant longtemps à la température élevée d'un four à porcelaine. L'excès d'acide borique anhydre se volatilise, et le résidu se prend en cristaux par refroidissement lent.

La *boracite*, qui se rencontre en cristaux octaédriques réguliers dans le gypse de Lüneburg et dans les couches supérieures du sel de Stassfurt, est une combinaison de borate de magnésie et de chlorure de magnésium,



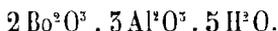
La boracite peut être formée synthétiquement en fondant le borate $\text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot 3\text{MgO}$ avec 2 fois son poids d'anhydride borique et un grand excès d'un mélange de 3 parties de sel marin et de 2 parties de chlorure de magnésium. Après refroidissement lent, on traite par l'acide chlorhydrique froid, d'abord étendu, puis concentré, qui dissout la masse moins la boracite.

Borates d'alumine. — Une solution froide d'alun, additionnée d'un excès de borate neutre de soude ($\text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot \text{Na}^2\text{O}$), donne un volumineux dépôt blanc. Celui-ci, filtré et exprimé sans lavage, contient



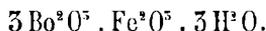
Le lavage à l'eau élimine le borate de soude, et la moitié de l'acide borique du borate d'alumine. Il reste un composé de formule $\text{Bo}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$.

Le biborate de soude ou borax, $2\text{Bo}^2\text{O}^3 \cdot \text{Na}^2\text{O}$, précipite abondamment à froid les solutions d'alun ; après lavage prolongé et dessiccation à 100° , il reste

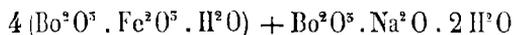


Le *borate ferreux* précipité par le borax dans une solution de sulfate ferreux perd par lavage la majeure partie de son acide borique.

Borates ferriques. — La lagonite, que l'on rencontre sous forme d'incrustations dans les *lagoni* de Toscane, est terreux, jaune d'ocre et répond à la formule



En précipitant une solution de sulfate double ferrique et ammonique (alun de fer) par le borate neutre ou par le borax, les précipités simplement filtrés et exprimés représentent des borates doubles,



ou



Le lavage en élimine de la soude et de l'acide borique, en laissant un sel basique de fer, coloré en brun.

Borate de thallium. — Précipité blanc, soluble dans l'eau bouillante, que l'on obtient en faisant réagir l'acide borique sur le carbonate de thallium, ou le borax sur une solution de sulfate de thallium.

Borate de cobalt. — Précipité rose, fusible en un verre bleu, obtenu par double décomposition entre un sel de cobalt et une solution de borax.

Borate de nickel. — Précipité vert clair, soluble dans les acides, fusible en un verre peu coloré. Se forme par double décomposition entre le borax et un sel de nickel.

Borate uranique. — Précipité jaune clair, formé par double décomposition entre le borax et un sel d'urane (nitrate).

Borate de chrome. — Précipité bleu, soluble dans un excès de borax, obtenu avec le borax et l'alun de chrome. Lorsqu'on fond au rouge sombre un mélange de 10 parties de bichromate de potasse et de 18 parties d'acide borique cristallisé, il se forme, avec dégagement d'oxygène, un mélange de borate de chrome et de borate de potasse. La masse étant traitée par l'eau cède à ce dissolvant de l'acide borique et

du borate de potasse, et il reste un hydrate de chrome d'un beau vert (vert de chrome), $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, formé par la décomposition du borate de chrome qui avait pris naissance.

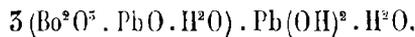
Borate de zinc. — Les solutions de borax précipitent les solutions de sel de zinc. Le précipité, $\text{Bo}^2\text{O}^3 \cdot \text{ZnO}$, perd beaucoup d'acide borique par lavage à l'eau.

Borate de cadmium. — Précipité pulvérulent, blanc, difficilement soluble dans l'eau, obtenu par double décomposition entre le borax et un sel de cadmium.

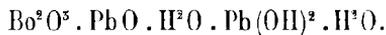
Borates de cuivre. — Précipités verts, solubles dans les acides, fusibles en une masse vitreuse verte, que l'on obtient par double décomposition entre le borate neutre de soude ou le borax et du sulfate de cuivre dissous. L'eau leur enlève de l'acide borique.

Borates de plomb. — La composition des borates de plomb formés par voie humide varie beaucoup, suivant que l'on emploie le borate neutre de soude ou le borax, suivant que la précipitation est effectuée à froid ou à chaud, avec ou sans lavage subséquent. L'eau, en effet, tend à enlever de l'acide borique et forme des borates de plus en plus basiques.

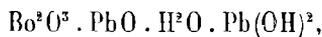
Par mélange en quantités équivalentes de solutions froides de borate de soude neutre et de nitrate de plomb, on obtient



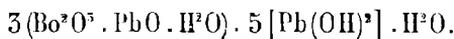
que le lavage convertit en



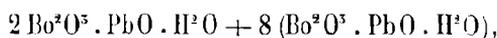
Formé à chaud, le précipité renferme



et devient par lavage



Le borax à froid donne

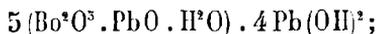


et après lavage



Si les solutions de borax et de nitrate de plomb sont très étendues,

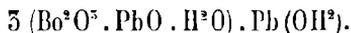
le précipité renferme



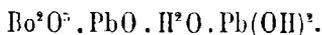
à chaud et avec des solutions concentrées de borax et de nitrate de plomb, on a



et après lavage



Avec des solutions très étendues et chaudes la composition du précipité répond à la formule



Borate stanneux. — Précipité cristallin, blanc, fusible en une masse vitreuse. Se forme par double décomposition entre un borate alcalin et une solution de sel d'étain.

Borate de bismuth. — Précipité blanc, formé par double décomposition.

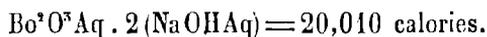
Borate d'argent. — Si l'on mélange des solutions concentrées et froides de borate neutre de sodium, $\text{Bo}^2\text{O}^3 \cdot \text{Na}^2\text{O}$, et d'azotate d'argent, en proportions équivalentes, on voit se former un précipité caillebotté, jaune sale, composé de borate neutre d'argent $\text{Bo}^2\text{O}^3 \cdot \text{Ag}^2\text{O} \cdot \text{H}^2\text{O}$, souillé d'un peu d'oxyde d'argent. Ce précipité perd par lavage la totalité de son acide borique et se convertit en oxyde d'argent. On n'obtient que de l'oxyde d'argent précipité en opérant avec des solutions assez étendues ou encore avec des solutions bouillantes.

En solution froide et concentrée et en proportions équivalentes, le borax donne un précipité répondant à la formule $4 \text{Bo}^2\text{O}^3 \cdot 3 \text{Ag}^2\text{O}$, qui perd également de l'acide borique par l'influence de l'eau.

Le précipité obtenu à chaud avec le borax est d'abord blanc, puis il passe au gris. Il renferme $\text{Bo}^2\text{O}^3 \cdot \text{Ag}^2\text{O} \cdot \text{H}^2\text{O}$ et perd son acide borique en donnant de l'oxyde d'argent, si on le fait bouillir au sein de son eau mère.

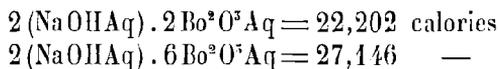
Données thermiques concernant les borates. — La manière d'être de l'acide borique vis-à-vis de la soude, en solution aqueuse, indique :

1° Que la molécule d'acide, Bo^2O^3 , est bibasique. La chaleur de neutralisation croît proportionnellement à la dose de soude employée jusqu'à concurrence de 2 (NaOHAq). On a alors



A partir de là le phénomène thermique n'est plus marqué.

2° Si à une solution du borate normal $\text{Bo}^2\text{O}^3 \cdot \text{Na}^2\text{O}$ on ajoute de l'acide borique, on observe un dégagement de chaleur qui augmente régulièrement. Pour la 1^{re} molécule d'acide, la chaleur dégagée est de 2,192 calories; pour les 4 suivantes réunies, elle est 4,944 calories. Le phénomène thermique ne paraît pas encore épuisé après l'action de $6\text{Bo}^2\text{O}^3\text{Aq}$ sur $2(\text{NaOHAq})$:



3° L'acide borique est un acide faible; son avidité est très petite aussi; en effet, le borate de soude en solution aqueuse est entièrement décomposé par l'acide sulfurique.

ACIDE CHROMIQUE. — CHROMATES.

L'*acide chromique*, CrO^3 , n'a été obtenu qu'à l'état anhydre et ses hydrates, s'ils existent dans une solution aqueuse d'acide chromique, ne présentent aucune stabilité et ne peuvent être isolés à l'état solide.

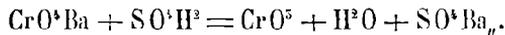
Suivant le procédé employé pour le préparer, l'anhydride chromique se présente sous la forme de longues aiguilles prismatiques, de couleur rouge cramoisi, sous la forme de masses cristallines de couleur rouge-cinabre, formées de fines aiguilles, ou encore sous la forme de masse amorphe rouge foncé. Quel que soit du reste son état physique, ses caractères sont les mêmes. Il est déliquescent, très soluble dans l'eau, avec laquelle il forme une solution qui est brun-rouge pour les liqueurs concentrées et jaune pour les liqueurs étendues. Sa saveur est acide, astringente et désagréable. Sous l'influence de la chaleur, il fonce en nuance, devient presque noir; il fond à 190° et commence à se décomposer au-dessus de 250° en dégageant de l'oxygène. Il reste finalement un oxyde brun foncé, $\text{CrO}^3 \cdot \text{Cr}^2\text{O}^3$ ou CrO^2 , que la calcination au rouge convertit en sesquioxyde vert.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid de grandes quantités d'acide chromique. On admet l'existence d'une combinaison liquide, très foncée en couleur, formée par l'union d'une molécule de chacun des deux corps $\text{CrO}^3 \cdot \text{SO}^4\text{H}^2$.

L'acide acétique cristallisable dissout également l'acide chromique en se colorant en jaune-brun: Avec l'alcool il se produit tout d'abord une solution, mais la réaction oxydante de l'acide chromique ne tarde pas à se développer, surtout sous l'influence de la chaleur ou de la lumière. Pour préparer l'acide chromique, on peut faire usage de l'un des procédés suivants :

1° On commence par se procurer une solution, saturée à la température ordinaire, de bichromate de potasse; 1 volume de cette solution est versé, sous forme de filet mince et en remuant, dans 1,5 à 2 volumes d'acide sulfurique concentré, exempt de produits nitreux et de sulfate de plomb. L'opération se fait dans une capsule en porcelaine, que l'on recouvre, une fois le mélange effectué, et que l'on abandonne à un refroidissement lent. La presque totalité de l'acide chromique, peu soluble dans une eau chargée de bisulfate de potasse et d'acide sulfurique, se sépare en longues aiguilles faciles à séparer de l'eau mère. Ces cristaux sont égouttés à la trompe sur un tampon de coton de verre et finalement sur des plaques poreuses en porcelaine ou en plâtre. Ils retiennent encore de l'acide sulfurique, que l'on parvient à enlever en redissolvant dans l'eau et en ajoutant assez de baryte pour précipiter tout l'acide sulfurique sous forme de sulfate de baryte. L'excès de baryte est séparé, s'il y en a, par un peu d'acide sulfurique. La solution ainsi purifiée est évaporée à une douce chaleur, et amenée à cristallisation.

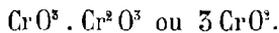
2° Le chromate de baryte est délayé dans l'eau et décomposé à chaud par une quantité équivalente d'acide sulfurique :



La solution est décantée et concentrée, pour être amenée à cristallisation. Le chromate de baryte peut être remplacé par du chromate de plomb, mais sans avantage.

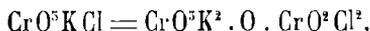
3° Si l'on chauffe dans une cornue en plomb ou en platine un mélange de 4 parties de chromate de plomb, de 3 parties de fluorure de calcium exempt de silice et de 7 parties d'acide sulfurique fumant, il se dégage du perfluorure de chrome, sous forme de vapeurs rouges, Cr^2Fl^6 , que l'on dirige dans un creuset en platine contenant de l'eau. Le perfluorure se décompose immédiatement en acide chromique et acide fluorhydrique. En évaporant la liqueur on chasse l'acide fluorhydrique et il reste de l'acide chromique.

L'acide chromique est doué de propriétés oxydantes très énergiques. Il cède très facilement la moitié de son oxygène et se convertit en sesquioxyde de chrome. Cette réduction ne va aussi loin qu'en présence du corps réducteur (matière organique) et d'un acide (acide sulfurique) capable de se combiner à l'oxyde de chrome. Si le réducteur ne donne pas en s'oxydant un acide capable de jouer ce rôle, la désoxydation s'arrête à la formation de chromate de chrome,



Le pouvoir oxydant de l'acide chromique vis-à-vis des composés du carbone est très fréquemment utilisé dans les synthèses de la chimie organique.

Chromates métalliques. — Les types les plus importants et les plus fréquents sont ceux des formules $\text{CrO}^3 \cdot \text{M}^2\text{O}$ (chromates neutres) et $2\text{CrO}^3 \cdot \text{M}^2\text{O}$ (bichromates). On a aussi obtenu des chromates du type $3\text{CrO}^3 \cdot \text{M}^2\text{O}$ (trichromates) et des types intermédiaires, tels que



chlorochromates.

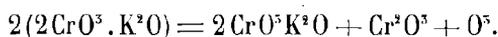
Les chromates neutres sont jaunes, les chromates acides sont jaune-orangé.

Sont solubles : les chromates neutres des métaux alcalins, ceux de magnésium, de manganèse, de peroxyde de fer, d'urane, de zinc, de cadmium, de cuivre; les chromates acides ou bichromates sont le plus souvent solubles.

Sont insolubles : les chromates neutres alcalino-terreux, d'alumine, de glucine, de plomb, de sous-oxyde de mercure, d'oxyde mercurique, d'argent, de bismuth, de protoxyde d'étain.

Le bichromate de potasse, qui représente la forme commerciale de l'acide chromique, sert plus ou moins directement à préparer les divers chromates.

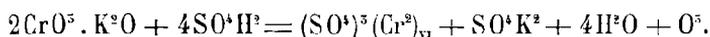
Les chromates neutres alcalins résistent à l'action d'une température élevée; les chromates alcalins acides se résolvent par la chaleur en chromate neutre, oxygène et sesquioxyde :



Les solutions des chromates sont réduites, surtout en présence de l'acide sulfurique, par les corps suivants : acide sulfureux, hydrogène sulfuré, alcool; bouillies avec de l'acide chlorhydrique, elles dégagent du chlore, comme le fait aussi l'acide chromique, avec production de sesquichlorure de chrome :

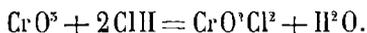


Chauffés avec de l'acide sulfurique concentré, l'acide chromique et les chromates dégagent de l'oxygène et se convertissent en sulfates de sesquioxyde de chrome et de l'oxyde du chromate :



Un chromate chauffé avec l'acide sulfurique concentré, en présence

du sel marin, dégage des vapeurs rouges, condensables en un liquide rouge (chlorure de chromyle), formé par l'action de l'acide chlorhydrique sec sur l'acide chromique anhydre devenu libre :



Une solution aqueuse et étendue d'acide chromique libre colore en bleu intense une solution aqueuse d'eau oxygénée. Le liquide bleu, agité avec de l'éther, cède à ce dissolvant le produit coloré (acide perchromique ou combinaison d'acide chromique et d'eau oxygénée).

Chromates de potasse. — 1° Bichromate $2\text{CrO}^5 \cdot \text{K}^2\text{O}$ ou $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$. Il correspond au pyrosulfate, $\text{S}^2\text{O}^7\text{K}^2$.

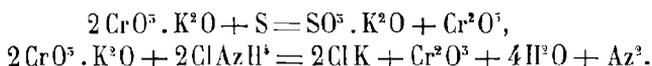
Ce sel se prépare industriellement en calcinant au contact de l'air un mélange intime de fer chromé en poudre et de chaux ou de carbonate de chaux. Dans ce dernier cas, il se forme préalablement de la chaux vive. Dès lors les conditions de formation de l'acide chromique se trouvent réalisées. Ce n'est, en effet, qu'en présence d'une base puissante, alcali ou base alcalino-terreuse, que le sesquioxyde de chrome est apte à se suroxyder à chaud, pour donner, non de l'acide chromique libre qui n'est pas stable, mais un chromate neutre indécomposable par la chaleur. Le fer chromé est un minéral offrant la composition générale des spinelles, $\text{Cr}^2\text{O}^5 \cdot \text{FeO}$. Il se comporte dans cette réaction comme un mélange des deux oxydes Cr^2O^5 et $\text{FeO} \cdot \text{FeO}$, se suroxyde en donnant Fe^2O^5 ; Cr^2O^5 fixe O^5 et donne avec la chaux $2(\text{CrO}^5 \cdot \text{CaO})$, sel soluble, qu'on enlève par l'eau et qu'on sépare par filtration du peroxyde de fer et de l'excès de chaux. Le chromate de chaux est converti, par double décomposition avec du carbonate de potasse, en chromate neutre de potasse; ce dernier, par une addition suffisante d'acide sulfurique, est changé en bichromate facile à faire cristalliser.

On peut aussi, plus simplement mais avec moins d'économie, chauffer au rouge vif un mélange de 2 parties de fer chromé en poudre et de 1 partie de salpêtre. La masse est reprise par l'eau; le liquide filtré est acidulé avec de l'acide sulfurique et concentré à cristallisation.

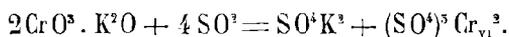
Le bichromate de potasse se dépose de ses solutions en gros cristaux anhydres, prismatiques. Il est soluble dans 10 fois son poids d'eau environ, à la température ordinaire. L'eau bouillante le dissout en plus forte proportion et la solution saturée à chaud cristallise abondamment par refroidissement. Les solutions de bichromate sont jaune-orangé. Le sel fond au-dessous du rouge en un liquide foncé, qui se fige par refroidissement en une masse cristalline finissant par se diviser en poudre grossière.

La solution aqueuse a une saveur amère; elle est vénéneuse. L'alcool

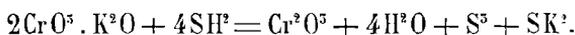
ne dissout pas le bichromate de potasse. Chauffé dans un creuset, en mélange avec du soufre ou du sel ammoniac, le bichromate subit une réduction de la totalité de son acide chromique :



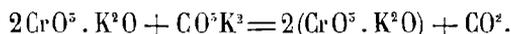
L'acide sulfureux réduit les solutions de bichromate et les fait passer du rouge au vert :



Avec l'hydrogène sulfuré ou le sulfhydrate d'ammoniaque, il se dépose du soufre et du sesquioxyde de chrome :



Chromate neutre de potasse, $\text{CrO}^5 \cdot \text{K}^2\text{O}$. — En neutralisant par le carbonate de potasse, employé en proportion convenable, une solution saturée à chaud de bichromate, il se forme du chromate neutre, avec élimination d'acide carbonique :



Ce sel est beaucoup plus soluble que le précédent : 1 partie de sel exige seulement 2 parties d'eau à la température ordinaire. La solution offre une réaction alcaline et une teinte jaune. Le pouvoir colorant du chromate neutre est assez grand : 1 gramme suffit pour teinter d'une manière sensible 40 litres d'eau. L'alcool ne le dissout pas et le précipite de ses solutions aqueuses. Lorsqu'on concentre une solution de chromate neutre, il se dépose d'abord des cristaux de bichromate; la solution devient fortement alcaline et fournit ensuite des cristaux de chromate neutre. Il résulte de là qu'il est nécessaire, pour éviter le dépôt de bichromate, de rendre, dès le début, la liqueur fortement alcaline par addition d'un excès de potasse.

Inversement, l'addition d'un acide à la solution de chromate neutre permet de séparer tout l'acide chromique sous forme de bichromate.

Les cristaux de chromate neutre de potasse sont isomorphes avec ceux du sulfate, SO^4K^2 ou $\text{SO}^5 \cdot \text{K}^2\text{O}$. Les deux sels cristallisent ensemble en toutes proportions. Le soufre, le sel ammoniac, l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque se comportent avec le chromate neutre et ses solutions comme avec le bichromate; mais la proportion d'oxyde de chrome est moitié moins forte pour 1 molécule. Le chromate neutre est indécomposable par la chaleur rouge.

Trichromate de potasse, $3\text{CrO}^5 \cdot \text{K}^2\text{O}$. — Si l'on évapore une solution de bichromate additionnée d'acide azotique, on obtient des cristaux rouge foncé de trichromate anhydre, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Bichromate de chlorure de potassium, $\text{CrO}^5 \cdot \text{KCl}$ ou $\text{CrO}^5 \cdot \text{K}^2\text{O} \cdot \text{CrO}^3\text{Cl}^2$. — Ce sel forme de longs prismes aplatis, de couleur jaune-orangé. On le prépare en ajoutant de l'acide chlorhydrique concentré à une solution concentrée et chaude de bichromate. On continue à chauffer jusqu'au moment où il commence à se dégager du chlore. Le chlorochromate se dépose par refroidissement en prismes à 4 pans, aplatis, de couleur rouge, inaltérables à l'air.

On peut l'envisager comme du bichromate dans lequel 1 atome d'oxygène de l'acide chromique serait remplacé par 2 atomes de chlore. En effet, on l'obtient directement par l'union du chlorure de chromyle, CrO^3Cl^2 , avec le chromate neutre. Ainsi, en ajoutant du chlorure de chromyle à une solution aqueuse de chromate neutre, acidulée avec de l'acide acétique, on voit le liquide déposer une abondante cristallisation de chlorochromate. Le chlorochromate chauffé à 100° dégage tout son chlore et peut servir à la préparation de ce gaz pur et sec. Le résidu est un mélange de chromate neutre soluble et de l'oxyde CrO^3 .

Après addition, à une solution concentrée de bichromate de potasse, d'une proportion d'acide sulfurique insuffisante pour déplacer la totalité de l'acide chromique, il se dépose, en même temps que de l'acide chromique, un sel double $\text{SO}^3 \cdot \text{K}^2\text{O} + 2\text{CrO}^5 \cdot \text{K}^2\text{O}$, qui peut être purifié par une nouvelle cristallisation dans l'eau chaude, et obtenu sous forme d'aiguilles groupées en étoiles.

Le bichromate de potasse se prête à l'obtention de chromates doubles. C'est ainsi que, neutralisé en solution concentrée et chaude par du carbonate de magnésie, il fournit, après évaporation de la liqueur, des prismes rhomboïdaux obliques, contenant $\text{CrO}^5 \cdot \text{K}^2\text{O} \cdot \text{CrO}^3 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. La calcination transforme ce sel, avec dégagement d'oxygène, en un mélange de chromate neutre de potasse et de spinelle magnésico-chromique, $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot \text{MgO}$.

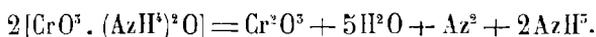
Par neutralisation avec la chaux, on forme le sel soluble, $\text{CrO}^5 \cdot \text{K}^2\text{O} + \text{CrO}^3 \cdot \text{CaO} + 2\text{H}^2\text{O}$, indécomposable par la chaleur.

Chromates de soude. — Le sel neutre est isomorphe avec le sulfate de soude et renferme, comme lui, 10 molécules d'eau de cristallisation. Il est très soluble, déliquescent, fond au-dessous de 30° , et devient anhydre à cette température. On le prépare comme le chromate neutre de potassium.

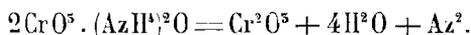
Le bichromate est très soluble; il cristallise en prismes hexagonaux minces, de couleur rouge.

On connaît également un chlorochromate de soude.

Chromates d'ammoniaque. — 1° Sel neutre. — Aiguilles jaune-citron, très solubles dans l'eau, à réaction alcaline. Il a été obtenu par combinaison directe de l'acide chromique et de l'ammoniaque. Il renferme en lui-même son agent réducteur; aussi la chaleur le convertit-elle en oxydè vert, avec dégagement de chaleur et de lumière :



2° *Bichromate d'ammoniaque.* — A une solution de chromate neutre d'ammoniaque on ajoute une proportion d'acide chromique dissous égale à celle du sel et on évapore à la température ordinaire. Il se dépose de gros cristaux rouge-grenat, inaltérables à l'air. La chaleur les détruit d'après l'équation



Il suffit d'allumer les cristaux secs en un point pour que la combustion se propage dans toute la masse. On a également préparé un chlorochromate d'ammonium correspondant à celui de potassium.

Chromates de chaux. — 1° *Chromate neutre.* — Précipité insoluble, obtenu par double décomposition entre le chromate neutre de potasse ou de soude et le chlorure de calcium :



2° *Bichromate*, $2\text{CrO}^5 \cdot \text{CaO}$. — Paillettes soyeuses, de couleur jaune-brun; s'obtient par combinaison du chromate neutre avec l'acide chromique; est assez soluble.

Chromates de baryte et de strontiane. — Semblables aux chromates de chaux; se forment dans les mêmes conditions.

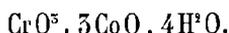
Chromate neutre de magnésium, $\text{CrO}^5 \cdot \text{MgO} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$. — Cristallise en volumineux prismes hexagonaux, de couleur jaune-topaze, isomorphes avec le sulfate de magnésie. Pour le préparer, on sature l'acide chromique dissous par du carbonate de magnésie. Il est soluble.

Chromate de manganèse. — Sel très soluble, décomposable en partie pendant l'évaporation. Lorsqu'on mélange des solutions de chromate neutre de potasse et de sulfate de manganèse, il se dépose peu à peu des croûtes cristallines, brun-chocolat, insolubles dans l'eau, solubles dans les acides sulfurique ou azotique étendus, qui renferment $\text{CrO}^5 \cdot 2\text{MnO}$, $2\text{H}^2\text{O}$.

Chromates de cobalt. — On ne connaît pas le sel neutre.

Le sel acide est incristallisable. Par ébullition du mélange dissous de

chromate neutre de potasse et de sulfate de cobalt, il se sépare un précipité gris de sous-chromate :

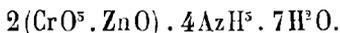


Chromate de nickel. — Dans les mêmes conditions (ébullition d'un mélange dissous de chromate neutre de potasse et de sulfate de nickel), on obtient un chromate basique, $\text{CrO}^5 . 4\text{NiO} . 6\text{H}^2\text{O}$, insoluble.

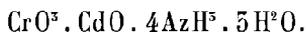
Le chromate neutre de nickel est rouge et déliquescent.

Chromate d'urane. — Obtenu par l'action de l'acide chromique sur le carbonate d'urane. Soluble; l'évaporation de sa solution donne des cristaux rouge de feu.

Chromates de zinc, $\text{CrO}^5 . \text{ZnO} . 7\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux solubles, isomorphes avec le sulfate de zinc. Se prépare en neutralisant l'acide chromique par le carbonate de zinc. La solution de ce sel, bouillie avec un excès de carbonate de zinc, donne un sous-sel insoluble, $\text{CrO}^5 . 4\text{ZnO} . 5\text{H}^2\text{O}$, soluble dans l'ammoniaque caustique; l'addition d'alcool à la liqueur ammoniacale fournit un dépôt de cristaux cubiques contenant



Chromate de cadmium. — La neutralisation de l'acide chromique avec du carbonate de cadmium fournit un sel basique incristallisable. Par l'action de solutions bouillantes de chromate neutre de potasse et de sulfate de cadmium, on a obtenu une poudre cristalline, jaun-orange, contenant $\text{CrO}^5 . 5\text{CdO} . 8\text{H}^2\text{O}$. La solution ammoniacale de ce sel précipitée par l'alcool fournit une poudre cristalline



Chromates de plomb. — 1° Sel neutre, $\text{CrO}^5 . \text{PbO}$. — C'est le plomb rouge, que l'on trouve en cristaux dans la nature; obtenu en précipitant par le chromate de potasse une solution de nitrate de plomb, il constitue une poudre d'un jaune franc. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans la potasse, insoluble dans l'acide acétique, qui le reprécipite de sa solution alcaline. Sous l'influence d'une température assez élevée (rouge sombre à rouge-cerise), il fond, dégage de l'oxygène et se convertit en un mélange de chromate basique et d'oxyde de chrome.

En faisant bouillir le chromate neutre de plomb, fraîchement précipité, avec un excès de chromate neutre de potasse, on obtient un chromate basique, $\text{CrO}^5 . 2\text{PbO}$. Ce même chromate basique, dont la nuance est d'un beau rouge cinabre, se forme aussi lorsqu'on verse

une solution de nitrate de plomb dans une solution de chromate de potasse additionnée d'un excès d'alcali.

Liebig et Wöhler projettent du chromate de plomb dans du nitrate de potasse fondu au rouge, ce qui donne lieu à un dégagement d'acide nitrique. On arrête l'opération avant la décomposition totale du salpêtre. Le sel fondu est séparé par décantation du chromate basique réuni au fond du vase; on lave rapidement après refroidissement. On obtient ainsi un chromate basique d'un très beau rouge-cinabre.

Chromate de bismuth, $(\text{CrO}^5)^5 \cdot \text{Bi}^2\text{O}^5$. — Précipité jaune, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique.

Chromates de cuivre. — $1^\circ \text{CrO}^5 \cdot \text{CuO} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux isomorphes avec le sulfate de cuivre. Se forment par l'évaporation lente d'une solution d'acide chromique neutralisée par l'hydrate ou le carbonate de cuivre précipités.

Par le mélange de solutions bouillantes de chromate neutre de potasse et de sulfate de cuivre, on précipite un sous-sel insoluble, $\text{CrO}^5 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$.

Le mélange de dissolutions neutres et froides de sulfate de cuivre et de chromate de potasse fournit un précipité brun-chocolat, formé par un autre chromate cuivrique basique, $\text{CrO}^5 \cdot 4\text{CuO} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$.

Chromates mercurieux et mercurique. — $1^\circ \text{CrO}^5 \cdot \text{Hg}^2\text{O}$. — Précipité jaune-orangé, insoluble, obtenu avec un sel mercurieux et le bichromate de potasse. Avec le chromate neutre de potasse et l'azotate mercurieux, il se forme $\text{CrO}^5 \cdot 2\text{Hg}^2\text{O}$.

2° Pour l'oxyde mercurique on connaît $\text{CrO}^5 \cdot \text{HgO}$. — Sel rouge-grenat, soluble dans les acides, formé en précipitant une solution d'azotate mercurique par le bichromate de potasse. Par une ébullition prolongée le dernier se convertit en $\text{CrO}^5 \cdot 4\text{HgO}$.

Le bichromate de potasse ne précipite pas les solutions de sublimé corrosif; l'évaporation du mélange des deux sels donne des cristaux d'un sel double $\text{HgCl}^2 + 2\text{CrO}^5 \cdot \text{K}^2\text{O}$.

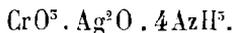
Un mélange de solutions de chromate neutre de potasse et de sublimé corrosif fournit le chromate $\text{CrO}^5 \cdot 3\text{HgO}$. L'eau mère évaporée donne des cristaux ayant pour composition $\text{CrO}^5 \cdot \text{K}^2\text{O} + 2\text{HgCl}^2$.

Le cyanure de mercure et le chromate de potasse donnent un sel double $2\text{Cy}^2\text{Hg} + \text{CrO}^5 \cdot \text{K}^2\text{O}$ ou $2(\text{CrO}^5 \cdot \text{K}^2\text{O}) + 3\text{HgCy}^2$.

Chromate d'argent, $2\text{CrO}^5 \cdot \text{Ag}^2\text{O}$. — Obtenu sous la forme d'une poudre cristalline, en traitant par le bichromate de potasse une solution de nitrate d'argent légèrement acidulée; il est rouge-carmin. Il est un peu soluble dans l'eau bouillante, d'où il se sépare en cristaux rouge-rubis. Bouilli avec de l'eau, il perd de l'acide chromique et se convertit en une poudre cristalline verte de *chromate neutre*, $\text{CrO}^5 \cdot \text{Ag}^2\text{O}$. On

obtient le même chromate neutre par solution du bichromate d'argent dans l'ammoniaque, et par évaporation de la liqueur. Le chromate neutre se dépose en croûtes vert foncé, à éclat métallique.

Une solution ammoniacale chaude de chromate d'argent dépose la combinaison cristallisée



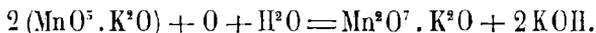
ACIDE MANGANIQUE. — MANGANATES.

L'acide des manganates, acide manganique, Mn_7O^5 et $\text{MnO}^5 \cdot \text{H}^2\text{O}$, n'a pu être isolé ni à l'état anhydre ni à l'état d'hydrate, attendu qu'il se scinde, dès qu'il est mis en liberté, en acide permanganique et en peroxyde de manganèse, $3 \text{MnO}^5 = \text{Mn}^2\text{O}^7 + \text{MnO}^2$.

Les manganates alcalins sont solubles et colorent l'eau en beau vert foncé; mais la solution n'est stable que sous l'influence d'un excès d'alcali. Vient-on à la diluer suffisamment, elle prend la teinte rouge caractéristique des solutions de permanganate alcalin. Ce phénomène est dû à deux réactions distinctes, qui, avec de l'eau aérée peuvent se produire simultanément. Avec l'eau seule et sans le concours de l'oxygène, on a

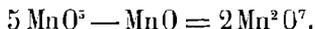


Si, au contraire, l'oxygène dissous dans l'eau intervient, on a

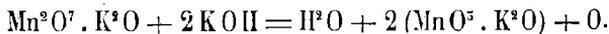


Il en résulte que, si la solution est très riche en alcali libre qui retarde la première décomposition et permet par conséquent l'addition de beaucoup d'eau, la conversion en permanganate pourra s'effectuer sans dépôt de bioxyde.

La transformation d'un manganate alcalin dissous en permanganate se produit aussi très aisément par l'intervention d'un acide, qui élimine du protoxyde de manganèse et de l'alcali; le rendement en permanganate est alors meilleur. En effet,



Réciproquement, si à une solution rouge de permanganate on ajoute un excès d'alcali, la liqueur devient verte, avec production de manganate :

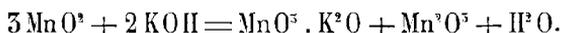


On admet que l'oxygène qui ne se dégage pas est utilisé par la matière organique contenue dans la lessive. Il est plus probable qu'il convertit une partie de l'alcali en peroxyde hydraté, $\text{NaO} \cdot \text{OH}$, corps soluble dans l'eau et qui possède les propriétés de l'eau oxygénée.

Ces changements de teinte du vert au rouge, et inversement du rouge au vert, faciles à réaliser par dilution, addition d'un acide ou addition d'un alcali caustique, ont fait donner aux manganates alcalins le nom de *caméléon minéral*.

Les manganates alcalins et alcalino-terreux se forment par calcination au contact de l'air d'un mélange d'un oxyde de manganèse et d'un hydrate alcalin ou alcalino-terreux. L'addition d'un composé susceptible de dégager de l'oxygène à chaud peut remplacer l'action oxydante de l'air. Il suffit, par exemple, de fondre un oxyde manganique (MnO , $\text{Mn}^{\circ}\text{O}^{\circ}$, $\text{Mn}^{\circ}\text{O}^{\circ}$) avec de la potasse ou de la soude et du chlorate de potasse pour obtenir une masse verte, soluble en vert foncé dans l'eau.

Le bioxyde de manganèse chauffé avec la potasse fournit aussi du manganate, en même temps que du sesquioxyde :



Cette expérience ne réussit pas dans une atmosphère d'azote, qui réduit le manganate, avec production d'azotate.

L'acide chlorhydrique concentré, chauffé avec un manganate, dégage du chlore :



Les réducteurs minéraux, tels que l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré, l'acide iodhydrique, l'acide phosphoreux, le sulfate ferreux, détruisent immédiatement les manganates. Les matières organiques, telles que l'alcool et même la cellulose, agissent dans le même sens.

Les manganates que l'on a pu obtenir cristallisés se montrent comme étant isomorphes avec les sulfates correspondants : ainsi, le manganate de potasse est isomorphe avec le sulfate de potasse; comme lui il est anhydre.

Le manganate de soude cristallise avec 10 molécules d'eau dans la forme du sulfate de soude.

Manganate de potasse, $\text{MnO}^{\circ}\text{K}^{\circ}$ ou $\text{MnO}^{\circ} \cdot \text{K}^{\circ}\text{O}$. — Cristaux verts. Pour le préparer, on calcine au contact de l'air 1 partie de bioxyde de manganèse en poudre avec 2 parties de potasse. La masse est traitée par l'eau, et la solution, clarifiée par repos ou filtrée sur de l'amianté, est concentrée dans le vide.

On obtient le même sel par l'ébullition avec la potasse d'une solution concentrée de permanganate ; il se dégage de l'oxygène et par refroidissement il se dépose une poudre cristalline verte. Celle-ci étant dissoute dans l'eau, avec addition de potasse caustique, et la solution étant concentrée dans le vide, on obtient des cristaux verts, à éclat métallique et presque noirs.

Manganate de soude, $MnO^4Na^2 \cdot 10H^2O$. — Se prépare comme le sel de potasse ; ou bien, on calcine pendant 10 heures au rouge blanc, dans un creuset, un mélange de parties égales de peroxyde de manganèse et d'azotate de soude ; la solution filtrée étant refroidie vers 0° se prend en une masse de cristaux à 10 molécules d'eau. Le manganate de soude brut, tel qu'on l'obtient par calcination à l'air d'un mélange de bioxyde de manganèse et de soude caustique, se décompose sous l'influence de la vapeur d'eau à 450° , en dégageant de l'oxygène :



On revient donc au point de départ. M. Tessié du Motet a utilisé ces réactions dans la fabrication industrielle de l'oxygène.

Manganate de baryte, MnO^4Ba_2 . — Il est insoluble dans l'eau, de couleur vert-émeraude, inaltérable à l'air lorsqu'il est sec.

Il peut être préparé par voie sèche ou par voie humide. Le peroxyde de manganèse est calciné avec de l'azotate de baryte, à une température élevée. La masse est traitée par l'eau. Le manganate reste sous la forme d'une poudre cristalline, formée de tables hexagonales.

Lorsqu'on fait digérer du permanganate de baryte avec de l'eau de baryte, le manganate se sépare en petits cristaux verts.

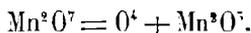
Le manganate de baryte est employé comme couleur verte, sous le nom de *vert de Cassel*.

Les autres manganates sont peu étudiés.

ACIDE PERMANGANIQUE. — PERMANGANATES.



Anhydride permanganique, Mn^2O^7 . — Ce corps a été isolé en décomposant, à basse température, le permanganate de potasse par un excès d'acide sulfurique concentré. Il se dépose des gouttelettes oléagineuses, rouge foncé, à odeur d'ozone. Il détone vers 65° , en dégageant de l'oxygène et en se convertissant en sesquioxyde :



Ce corps ne se solidifie pas encore à -20° . Il attire l'humidité de

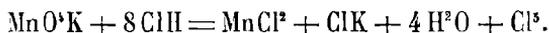
l'air et se dissout dans l'eau sans décomposition. Les oxydes d'argent, de mercure et le bioxyde de manganèse provoquent sa destruction. Mis en contact avec des matières organiques, corps gras, alcool, cellulose, il les attaque avec violence et détone. Au moment de la réaction, une partie de l'anhydride se dégage en vapeurs violettes. Chauffé avec précaution, il peut être distillé.

L'acide sulfurique concentré le dissout avec une coloration verte.

Les solutions aqueuses d'acide permanganique sont rouge cramoisi par réflexion et violettes par transparence. Lorsqu'elles sont suffisamment étendues, elles fournissent cinq bandes d'absorption très nettes. Les solutions étendues se décomposent sous l'influence de la lumière ou de la chaleur; il se dégage de l'oxygène et il se précipite du bioxyde.

L'acide permanganique dissous peut se préparer en décomposant le permanganate de baryte par une solution d'acide sulfurique, employée en quantité équivalente. Il constitue un oxydant puissant, fréquemment employé dans les réactions de la chimie organique. Dans ce cas on emploie plus économiquement le permanganate de potasse, rendu acide par addition d'acide sulfurique.

Permanganates, $Mn^{2+}O_7 \cdot M^{2+}O$ ou MnO^4M . — Ils sont généralement solubles dans l'eau, cristallisables et isomorphes avec les perchlorates, dont ils reproduisent le type de formule. Leur couleur est rouge ou brun noir; ils donnent des solutions rouges, très fortement colorées. Ils déflagrent avec le charbon; l'acide chlorhydrique agit sur eux comme sur les manganates et fournit du chlore :



Les matières organiques réduisent pour la plupart les solutions des permanganates alcalins. La réaction se produit plus ou moins facilement, à des températures plus ou moins basses, suivant la nature de la matière organique. Tantôt elle s'accomplit en solution neutre, tantôt en solution alcaline ou en solution acide. En solution neutre ou alcaline, il se précipite généralement du sesquioxyde hydraté; en solution acide, le liquide se décolore et reste clair, parce qu'il se forme un sel manganoux.

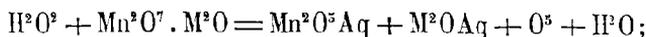
Les sels ferreux, les sels stanneux et thalleux passent à l'état de sels ferriques, de sels stanniques ou thalliques.

En solution alcaline, le sesquioxyde de chrome est converti en chromate jaune.

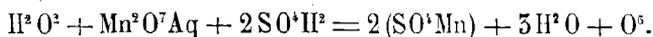
Les acides sulfureux, phosphoreux, hypophosphoreux, iodhydrique, sulfhydrique, arsénieux sont immédiatement oxydés.

L'eau oxygénée est décomposée, et, réciproquement, entraîne la

décomposition de l'acide permanganique :

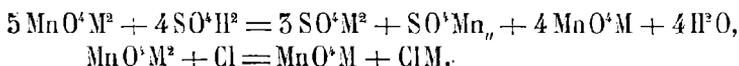


si l'on opère en liqueur acide, le liquide reste clair; on a alors



L'ammoniaque est convertie en acide azoteux ou en acide azotique (azotite ou azotate), suivant que l'on opère à froid ou à chaud.

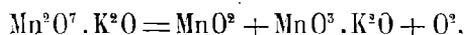
Les permanganates se forment par la décomposition des manganates, sous l'influence d'une quantité limitée d'un acide fort, non réducteur, tel que l'acide sulfurique, ou encore par l'action du chlore sur une solution d'un manganate :



Le *permanganate de potasse*, MnO^4K ou $\text{Mn}^2\text{O}^7 \cdot \text{K}^2\text{O}$, est le plus important des sels de cet ordre. C'est lui que l'on manie le plus souvent, pour réaliser une foule de réactions oxydantes, dont nous avons relaté plus haut les plus importantes.

Il cristallise facilement, en prismes anhydres, volumineux, presque noirs et à reflet métallique vert. Il est isomorphe avec le perchlorate de potasse et cristallise avec lui en toutes proportions; soluble dans 15 à 16 parties d'eau froide. Son pouvoir colorant est très intense: la couleur de ses solutions est rouge-pourpre.

Chauffé à sec à 240°, il dégage de l'oxygène et donne un résidu de manganate et de bioxyde :



On a indiqué un grand nombre de procédés de préparation du permanganate de potasse. Ils consistent généralement à fondre un mélange de bioxyde de manganèse en poudre, d'hydrate de potasse et de salpêtre ou de chlorate de potasse. On reprend par l'eau, on filtre la liqueur sur de l'amianté et on concentre à cristallisation.

Une bonne méthode consiste à former d'abord du manganate par calcination à l'air d'un mélange de bioxyde et de potasse caustique. La masse est traitée par l'eau chaude, puis par un courant de chlore qui convertit le manganate en permanganate, d'après l'équation donnée plus haut. On filtre sur de l'amianté et on évapore à cristallisation.

M. Béchamp opère de la façon suivante : Il introduit dans une baignoire

de fer 10 parties de peroxyde de manganèse finement pulvérisé et lavé à l'acide nitrique faible et 12 parties d'hydrate de potasse réel, avec très peu d'eau, juste ce qu'il en faut pour que le mélange devienne pâteux sur le feu. Il dessèche rapidement, en remuant avec une spatule en fer.

La masse se prend en grumeaux plus ou moins volumineux et suffisamment poreux. On achève la dessiccation en forçant un peu l'action de la chaleur. Le mélange encore chaud, qui a déjà pris une teinte verte, est introduit dans une cornue tubulée en grès, dans l'axe de laquelle on a ajusté d'avance, à l'aide d'un bon bouchon entouré de lut argileux, un tube de verre vert d'un diamètre aussi grand que possible.

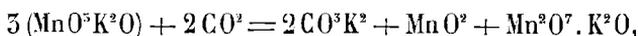
L'extrémité du tube doit atteindre le fond de la panse; pour éviter son obstruction, on l'entoure de quelques fragments de verre concassé. La cornue est placée sur un fromage élevé ou sur un cône en tôle, dans un fourneau muni de son laboratoire, de façon qu'elle puisse être chauffée sur toute sa surface. A son col on adapte un tube recourbé qui plonge de 2 centimètres dans du mercure.

Par le tube qui plonge dans la panse on fait arriver de l'oxygène sec, exempt d'acide carbonique. La cornue étant portée au rouge sombre, l'absorption de l'oxygène commence; elle est si rapide, que, même avec un dégagement abondant, il ne sort plus de gaz par l'extrémité du tube réducteur immergée dans le mercure.

On a



La réaction est terminée lorsque l'oxygène commence à sortir de la cornue et lorsqu'il ne se produit plus de vapeur d'eau. Après refroidissement, le contenu, qui est peu aggloméré et sort facilement, est épuisé par l'eau chaude. La solution bleu-verdâtre de manganate et d'hyper-manganate est traitée par un courant d'acide carbonique lavé, jusqu'à ce qu'elle ait pris la coloration rouge caractéristique du permanganate de potasse. Après 24 heures de repos, on sépare le liquide clair du dépôt de bioxyde formé,



et on l'évapore rapidement à une température voisine de l'ébullition. Par le refroidissement, on obtient du premier coup une belle cristallisation de permanganate. En général, pour 1 kilogramme de bioxyde on retire de 350 à 400 grammes de sel.

Le *permanganate de soude* est déliquescent et cristallise plus diffici-

lement que le sel de potasse. On le prépare de la même manière et ses caractères sont analogues.

Permanganate d'ammonium. — Se décompose facilement à chaud. Pour le préparer, on fait digérer le permanganate d'argent avec une solution de sel ammoniac. On peut aussi précipiter le permanganate barytique par le sulfate ammonique. La solution décantée dans l'un et l'autre cas est évaporée à la température ordinaire; elle dépose des prismes anhydres, semblables aux cristaux de permanganate de potasse.

Le *sel de lithine* se présente sous la forme de cristaux inaltérables à l'air.

Permanganate de baryte, $(\text{MnO}^3)^2\text{Ba}$, ou $\text{Mn}^2\text{O}^7 \cdot \text{BaO}$. — Le manganate de baryte, mis en suspension dans l'eau et traité à chaud par un courant d'acide carbonique, fournit une solution rouge qui, après concentration, dépose des cristaux en aiguilles volumineuses, dures et de couleur presque noire, solubles dans l'eau :



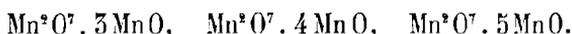
Les *permanganates de chaux, de strontiane et de magnésie* sont très solubles, déliquescents; on les prépare comme le sel ammonique, par double décomposition entre le permanganate d'argent et les chlorures correspondants. Cette méthode s'applique aussi à la formation du sel barytique.

Le *permanganate de plomb* constitue un précipité brun, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique.

Permanganate d'argent, MnO^3Ag . — Cristaux volumineux et réguliers, solubles dans 190 parties d'eau à 15°, beaucoup plus solubles dans l'eau chaude. On l'obtient facilement par double décomposition entre des solutions chaudes et équivalentes de permanganate de potasse et d'azotate d'argent. Le liquide filtré dépose par refroidissement le permanganate d'argent. Ce sel se décompose par l'ébullition de ses solutions.

Les *permanganates de zinc et de cuivre* sont déliquescents et s'obtiennent comme ceux de chaux, de strontiane et de magnésie.

Lorsqu'on précipite 1 molécule de permanganate de potasse dissous par 3, 4 ou 5 molécules de sel manganeux, on obtient des précipités que Guyard envisage comme des oxydes intermédiaires :



Ils sont brun-violacé et se décomposent facilement par la chaleur en sesquioxyle Mn^2O^3 ou en oxyde rouge Mn^5O^4 .

ACIDE MOLYBDIQUE. — MOLYBDATES. — PHOSPHOMOLYBDATES.

L'acide molybdique est surtout connu à l'état anhydre ; sa composition est représentée par la formule MoO^3 .

Il est blanc à froid et jaune à chaud ; sous l'influence de la chaleur, il fond et se volatilise, surtout s'il est entraîné par un léger courant d'air. Dans ce cas, il se condense en lames brillantes, souvent fort belles.

La densité de l'acide molybdique est égale à 3,5.

Il est un peu soluble dans l'eau froide : 1 partie dans 570 parties d'eau. L'eau chaude le dissout un peu mieux. Les acides minéraux étendus, excepté pourtant l'acide phosphorique avec lequel il forme un composé spécial, ne le dissolvent pas.

Le bitartrate de potasse le dissout à la manière de l'oxyde d'antimoine.

On prépare facilement l'acide molybdique, soit au moyen du molybdate de plomb naturel, soit avec le sulfure de molybdène. Le molybdate de plomb, mélangé à son poids de carbonate de soude sec et à un excès de charbon en poudre, est calciné dans un creuset de terre. Il se forme du plomb métallique et du molybdate de sodium soluble, qu'on enlève par l'eau. La solution est évaporée à sec et la masse est chauffée avec du sel ammoniac. Le résidu se compose de chlorure de sodium soluble et d'oxyde rouge de molybdène insoluble, MoO^2 . Ce dernier est alors converti par grillage, ou au moyen de l'acide azotique, en acide molybdique, que l'on purifie en le dissolvant dans l'ammoniac et en faisant cristalliser le molybdate ammoniac. Enfin, la calcination du molybdate d'ammoniac au contact de l'air fournit l'acide molybdique pur.

Si on veut l'obtenir sous forme de paillettes ou lamelles sublimées, on chauffe l'oxyde rouge dans un tube en porcelaine ou en terre, légèrement incliné, en fermant incomplètement par des tampons en amiante les deux extrémités du tube. L'acide molybdique, entraîné peu à peu par le faible courant d'air qui se produit de bas en haut, vient se réunir à la partie supérieure du tube.

Le sulfure de molybdène naturel est réduit en poudre et grillé au contact de l'air, à une température rouge modérée, en évitant de fondre et de volatiliser l'acide molybdique. Celui-ci est dissous dans l'ammoniac et le molybdate d'ammoniac purifié par cristallisation est calciné au contact de l'air.

En décomposant le molybdate de baryte très divisé par de l'acide

sulfurique étendu, en quantité exactement suffisante pour utiliser la baryte et en filtrant la liqueur une fois que l'attaque est terminée, on obtient une solution incolore, de saveur acide et métallique, qui, évaporée au-dessus de l'acide sulfurique, laisse une masse amorphe, en grande partie soluble dans l'eau, entièrement soluble dans l'eau chaude.

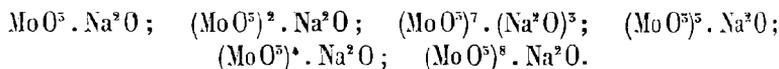
Cette masse, qui constitue un hydrate molybdique, est toujours colorée en bleu ou bleu-verdâtre, une partie de l'acide molybdique étant réduite par les poussières organiques sous l'influence de la lumière. La solution d'acide molybdique hydraté, évaporée au bain-marie, dépose une poudre blanche constituée par un autre hydrate.

Graham obtient l'acide molybdique soluble en traitant la solution de molybdate de soude par un excès d'acide chlorhydrique, et en soumettant le liquide à la dialyse jusqu'à élimination de tout le chlore et de tout l'alcali. Une partie, 20 pour 100, de l'acide molybdique passe à travers le septum. Le reste, 60 pour 100 environ, forme une solution pure, de couleur jaune, astringente au goût et acide aux papiers réactifs, faisant effervescence avec les carbonates alcalins.

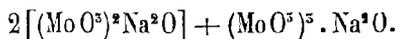
L'acide molybdique, en solution chlorhydrique, se reconnaît facilement à la belle couleur bleue que prend la liqueur lorsqu'on y plonge une lame de cuivre. Cette coloration est due à la formation du molybdate de molybdène, MoO^5 . MoO^2 ou Mo^2O^5 . Il est toujours facile de préparer une semblable solution chlorhydrique d'acide molybdique en fondant l'acide anhydre ou un molybdate quelconque avec du carbonate de soude, reprenant par l'eau, filtrant et ajoutant de l'acide chlorhydrique.

Molybdates. — L'acide molybdique et les oxydes métalliques s'unissent en diverses proportions, pour constituer des sels de composition souvent très complexe,

Ainsi, on a obtenu et décrit les molybdates de soude suivants, qui nous donnent une idée des types de combinaison réalisés :

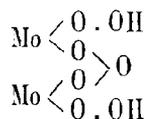


Ces sels peuvent être nommés en rappelant le nombre des molécules d'acide molybdique unies à 1 molécule de base. Ainsi, on dira monomolybdate, dimolybdate, octomolybdate. Le type $(\text{MoO}^5)^7 \cdot (\text{Na}^2\text{O})^5$ se laisse envisager comme un sel double formé par l'union de 2 molécules de bimolybdate et de 1 molécule de trimolybdate :



Les molybdates de potasse, d'ammoniaque et de lithine reproduisent les mêmes types.

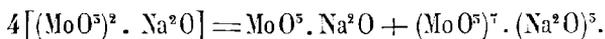
On a cherché à rapporter ces divers sels à des hydrates molybdiques condensés, tels que l'acide dimolybdique dérivé de 2 molécules d'acide molybdique normal, $\text{MoO}^2(\text{OH})^2$, par perte de 1 molécule d'eau, donnant :



Cette manière d'expliquer l'existence d'un composé connu au moyen d'un autre composé hypothétique ne nous semble pas très heureuse, et nous préférons conserver ici la notation dualistique, comme étant plus simple et plus en rapport avec les faits d'expérience.

Molybdates de soude. — 1° $\text{MoO}^3 \cdot \text{Na}^2\text{O}$ ou $\text{MoO}^2(\text{ONa})^2$. — Sel très soluble, cristallise difficilement en écailles nacrées; s'obtient en fondant 1 molécule d'acide molybdique avec 1 molécule de carbonate de soude et en reprenant par l'eau.

2° $(\text{MoO}^3)^2 \cdot \text{Na}^2\text{O}$. — Lorsqu'on fond ensemble 1 molécule de carbonate de soude, CO^3Na^2 , avec 2 molécules d'anhydride molybdique, il reste une masse très peu soluble dans l'eau froide, soluble à la longue dans l'eau chaude, par suite d'une transformation en monomolybdate et en molybdate, $(\text{MoO}^3)^7 \cdot (\text{Na}^2\text{O})^5$. On a



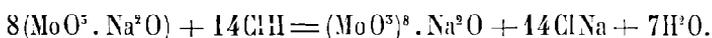
3° $(\text{MoO}^3)^7 \cdot (\text{Na}^2\text{O})^5$ ou héptamolybdate trisodique. — Il cristallise en tables épaisses à 6 côtés, très nettes et efflorescentes à l'air. Les cristaux, pour la formule donnée plus haut, contiennent 22 molécules d'eau. Il se dépose au bout d'un certain temps lorsqu'on abandonne à elle-même une solution concentrée de bimolybdate, obtenue en dissolvant à chaud le produit de la fusion de 2 molécules d'anhydride molybdique avec 1 molécule de carbonate de soude. Zenker avait donné à ce sel la formule $(\text{MoO}^3)^9 \cdot 4\text{Na}^2\text{O} + 28\text{H}^2\text{O}$.

4° $(\text{MoO}^3)^5 \cdot \text{Na}^2\text{O} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$. — Il forme des aiguilles soyeuses et mamelonnées, solubles dans 26,3 parties d'eau à 20°, et dans 0,72 parties d'eau bouillante.

Le trimolybdate se forme : 1° directement par fusion de 3 molécules d'anhydride molybdique avec 1 molécule de carbonate de soude; 2° en enlevant de l'alcali à l'héptamolybdate trisodique au moyen de l'acide acétique; 3° en traitant l'octomolybdate par du carbonate de soude.

5° $(\text{MoO}^5)^4 \cdot \text{Na}^2\text{O} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. — Cristallise en croûtes brillantes, peu solubles dans l'eau à froid, très solubles dans l'eau bouillante. Il a été obtenu en traitant le monomolybdate par une proportion convenable d'acide chlorhydrique.

6° Octomolybdate, $(\text{MoO}^5)^8 \cdot \text{Na}^2\text{O} \cdot 17\text{H}^2\text{O}$. — Sel très soluble à froid et à chaud; cristallise en aiguilles de 1 à 2 millimètres de long, à aspect demi-vitreux, devenant opaques à l'air en perdant l'eau de cristallisation. Ils sont alors friables, gras au toucher, fusibles en un liquide qui cristallise par refroidissement. Pour le préparer, on mélange 8 molécules de molybdate neutre et 14 molécules d'acide chlorhydrique :

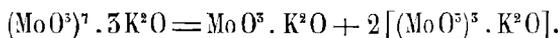


Molybdates de potasse. — 1° $\text{MoO}^5 \cdot \text{K}^2\text{O}$. — Se dépose en cristaux anhydres, par l'évaporation lente de la solution obtenue en traitant par l'eau le produit de la fusion de 1 molécule d'acide molybdique avec 1 molécule de carbonate de potasse. Il fond au rouge.

2° Heptamolybdate tripotassique, $(\text{MoO}^5)^7 \cdot 3\text{K}^2\text{O} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. — C'est le plus important des molybdates acides. Il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, isolés ou groupés, isomorphes avec le molybdate d'ammoniaque ordinaire, qui offre la même composition, à l'ammonium près.

Pour le préparer, on dissout l'acide molybdique dans un excès d'une solution de carbonate de potasse; on évapore presque à sec et on reprend le résidu farineux par la plus petite quantité d'eau chaude nécessaire pour le dissoudre. Par refroidissement et au bout de quelques jours, l'heptamolybdate cristallise.

L'eau pure le décompose, à froid ou à chaud, en trimolybdate et en sel neutre :



3° $(\text{MoO}^5)^5 \cdot \text{K}^2\text{O} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel, très peu soluble, se sépare sous la forme d'un précipité blanc caséux et volumineux lorsqu'on traite l'heptamolybdate tripotassique par l'eau. A chaud, il se dissout quelque peu, et se sépare sous forme d'aiguilles flexibles et soyeuses, enchevêtrées.

4° $(\text{MoO}^5)^8 \cdot \text{K}^2\text{O} \cdot 13\text{H}^2\text{O}$. — Les molybdates précédents, traités en solution par une dose convenable d'acide nitrique, se convertissent en octomolybdate soluble à froid et à chaud, cristallisant en prismes obliques.

5° On a décrit un molybdate double de soude et de potasse,



obtenu par saturation au moyen du carbonate de soude du trimolybdate de potasse. Il cristallise en prismes hexagonaux transparents.

Molybdates d'ammoniaque. — 1° $\text{MoO}^3 \cdot (\text{AzH}^3)^2 \text{O}$. — Cristallise en prismes rhomboïdaux obliques. Peu soluble, il se transforme aisément en molybdate ordinaire ou heptamolybdate triammonique, en perdant de l'ammoniaque. On l'obtient en précipitant par l'alcool une solution ammoniacale d'acide molybdique.

2° $(\text{MoO}^3)^7 \cdot [(\text{AzH}^3)^2 \text{O}]^5 \cdot 4 \text{H}^2 \text{O}$. *Heptamolybdate triammonique ou molybdate ordinaire.* — Prismes volumineux, clinorhombiques; soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud. Par une ébullition prolongée de sa solution, il fournit un sel acide insoluble. C'est l'heptamolybdate, qui cristallise lorsqu'on évapore une solution ammoniacale d'acide molybdique.

Trimolybdate de rubidium, $(\text{MoO}^3)^5 \cdot \text{Rb}^2 \text{O} \cdot 2 \text{H}^2 \text{O}$. — Prismes rhomboïdaux, minces et brillants, peu solubles à froid, plus solubles à chaud. Se prépare par fusion de 3 (MoO^3) avec $\text{Rb}^2 \text{CO}^3$.

Molybdates de lithine. — 1° $5(\text{MoO}^3 \cdot \text{Li}^2 \text{O}) \cdot 2 \text{H}^2 \text{O}$. — Prismes minces groupés en mamelons.

2° $(\text{MoO}^3 \cdot \text{Li}^2 \text{O})^3 \cdot 8 \text{H}^2 \text{O}$. Cristallise en tétraèdres anorthiques ou clinorhombiques. On fond, pour le former, 1 molécule d'acide molybdique et 1 molécule de carbonate de lithine et on dissout dans l'eau.

Molybdate de thallium, $\text{MoO}^3 \cdot \text{Tl}^2 \text{O}$. — Très peu soluble dans l'eau pure, plus soluble dans l'eau ammoniacale, fusible à chaud en un verre incolore à froid, jaune à chaud. Cristallise en écailles nacrées. Se prépare directement ou par double décomposition.

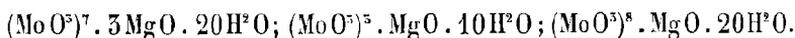
Molybdates de chaux, de strontiane et de baryte. — Les molybdates alcalino-terreux neutres, et répondant à la formule $\text{MoO}^3 \cdot \text{RO}$, sont insolubles dans l'eau. On peut les préparer par double décomposition entre un molybdate neutre alcalin et un sel du métal alcalino-terreux, en solution. Ces sels se préparent à l'état cristallisé en fondant, en présence d'un excès de sel marin, molécules égales de molybdate de soude neutre et de chlorure alcalino-terreux. Les molybdates cristallisés ainsi obtenus appartiennent au système tétragonal.

Molybdates de magnésium. — 1° $\text{MoO}^3 \cdot \text{MgO}$. — Il cristallise avec 5 et avec 7 molécules d'eau. Le carbonate de magnésie précipité bouilli avec de l'eau et de l'acide molybdique, ajouté tant qu'il se produit une effervescence, donne une solution qui, filtrée et concentrée, dépose par refroidissement des cristaux nets, brillants, assez volumineux, inaltérables à l'air, infusibles au rouge, appartenant probablement au système clinorhombique; c'est le sel $\text{MoO}^3 \cdot \text{MgO} \cdot 5 \text{H}^2 \text{O}$.

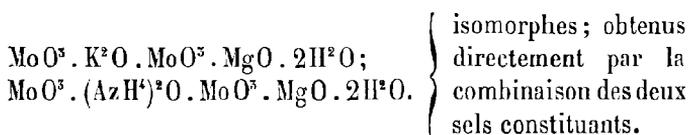
Par évaporation spontanée de la solution du molybdate neutre, il se

sépare des aiguilles minces, groupées en houppes, efflorescentes, contenant $\text{MoO}^3 \cdot \text{MgO} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$.

2° Par l'action des acides sur le molybdate neutre, on obtient divers molybdates acides, qui correspondent aux types déjà signalés pour les métaux alcalins :



3° On a décrit également des molybdates doubles de magnésie et de potasse, de magnésie et d'ammoniaque :



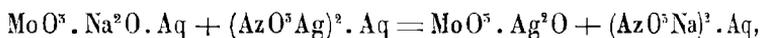
Molybdates neutres métalliques divers. — On a préparé les molybdates neutres et anhydres de zinc, de cobalt, de nickel, de fer, de manganèse, de cadmium et de plomb, par fusion, en présence d'un excès de sel marin, de 1 molécule de molybdate neutre de soude, $\text{MoO}^3 \cdot \text{Na}^2\text{O}$, avec 1 molécule du chlorure anhydre correspondant. Le molybdate de zinc est tétragonal; ceux de cadmium, de cobalt, de nickel, de fer et de manganèse sont rhombiques.

On a aussi obtenu des trimolybdates solubles et hydratés de zinc, de cobalt et de cuivre.

Les molybdates neutres des métaux proprement dits sont insolubles et se forment par double décomposition; ils se dissolvent dans les acides.

Le molybdate de plomb se rencontre dans la nature en petits cristaux jaunes. Cette coloration est due à la présence de traces d'acide phosphorique.

Le *molybdate d'argent*, $\text{MoO}^3 \cdot \text{Ag}^2\text{O}$, est très peu soluble dans l'eau pure, plus soluble dans l'eau acidulée à l'acide azotique. Par double décomposition,



il se précipite à l'état amorphe; mais si on abandonne à l'évaporation spontanée une solution ammoniacale de nitrate d'argent additionnée de molybdate de soude, il se sépare sous forme d'octaèdres réguliers, incolores et très réfringents.

ACIDE PHOSPHOMOLYBDIQUE. — PHOSPHOMOLYBDATES.

Une solution d'acide orthophosphorique ou d'un orthophosphate quelconque dans l'acide azotique étendu, étant versée dans un excès d'une solution de molybdate d'ammoniaque, rendue fortement acide par addition d'acide nitrique, y développe aussitôt une coloration jaune très marquée; puis, au bout d'un certain temps si la liqueur est froide, en quelques instants si elle est chaude, il se forme un précipité jaune, insoluble dans l'acide azotique, mais soluble dans un excès de phosphate. La réaction est très sensible et permet de décèler des traces d'acide phosphorique, si l'on opère de la façon suivante :

A une solution aqueuse de molybdate d'ammoniaque, versée dans un tube à essai, on ajoute assez d'acide nitrique pour redissoudre le précipité blanc qui se forme au début; le liquide limpide est porté à l'ébullition pendant quelques instants. Si les réactifs employés sont exempts d'acide phosphorique, la solution ne doit pas se colorer en jaune, ni déposer de précipité jaune. On verse alors dans le liquide chaud quelques gouttes de la solution que l'on suppose renfermer de l'acide phosphorique (phosphate alcalin ou solution nitrique d'un phosphate alcalino-terreux, terreux ou métallique). On voit aussitôt apparaître la coloration jaune et peu après le précipité jaune caractéristiques.

Le précipité renferme de l'acide molybdique, de l'acide phosphorique et de l'ammoniaque; il contient tout l'acide phosphorique ajouté, si le molybdate d'ammoniaque a été employé en excès. La proportion d'acide phosphorique supposé anhydre contenue dans le dépôt jaune est assez constante, et s'élève à 3,6 pour 100 de son poids. L'acide phosphorique n'y entre donc qu'à doses relativement minimales.

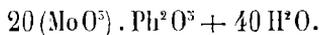
On doit à Debray une importante étude sur la composition du phosphomolybdate d'ammoniaque. Non seulement il l'a déterminée avec précision, mais il a montré qu'on pouvait envisager ce sel comme formé par union de l'ammoniaque avec un acide complexe, contenant de l'acide phosphorique associé à l'acide molybdique suivant des rapports définis et constants. Cet acide est isolable sous forme de cristaux et donne avec les oxydes basiques des sels cristallisables.

L'acide phosphomolybdique est remarquable par la grandeur de son poids moléculaire et par le rapport entre l'acide molybdique et l'acide phosphorique. Il contient, en effet, les éléments de 20 molécules d'anhydride molybdique, MoO_3 , de 1 molécule d'anhydride phosphorique, P_2O_5 , et plus ou moins d'eau, dont une partie est de l'eau de cristallisation et une autre partie de l'eau de constitution. Pour isoler

l'acide phosphomolybdique. Debray a utilisé sa grande stabilité en présence de l'acide azotique et même de l'eau régale. Il fait bouillir le phosphomolybdate d'ammoniaque, obtenu comme il est dit plus haut, avec un excès d'eau régale, assez longtemps pour détruire toute l'ammoniaque. La solution jaune ainsi obtenue est abandonnée à l'évaporation spontanée; elle dépose des prismes doublement obliques, jaunes, très solubles dans l'eau, dont la composition peut être représentée par la formule $20(\text{MoO}^3) \cdot \text{Ph}^2\text{O}^5 + 25 \text{H}^2\text{O}$.

La solution aqueuse de ces premiers cristaux fournit par évaporation spontanée des octaèdres réguliers volumineux, qui ne diffèrent des premiers cristaux que par une quantité double d'eau. Leur formule est d'après cela $20(\text{MoO}^3) \cdot \text{Ph}^2\text{O}^5 \cdot 50 \text{H}^2\text{O}$.

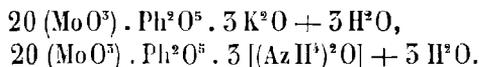
Dans une solution concentrée et contenant beaucoup d'acide azotique, il se dépose des cristaux à 40 molécules d'eau environ :



L'acide phosphomolybdique précipite de leurs solutions fortement acidulées à l'acide azotique les sels de potassium, d'ammonium, de rubidium, de césium et de thallium, ainsi que les sels d'amines organiques et des alcaloïdes végétaux.

Les sels de sodium et de lithine ne sont pas précipités par ce réactif. Nous trouvons ici la même différence entre les sels de soude et de lithine et ceux de potassium, de rubidium, de césium et d'ammoniaque que celle observée avec d'autres réactifs : acides tartrique, perchlorique, chloroplatinique, solution acétique d'azotite de soude et de chlorure de cobalt, réactifs qui précipitent les sels de potassium, etc., et ne précipitent pas les sels de soude et de lithine.

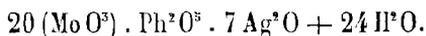
Les phosphomolybdates de potassium et d'ammonium renferment



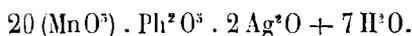
Celui de thallium a la même composition, moins l'eau; il est anhydre. Les phosphomolybdates de potassium et de thallium se laissent fondre par la chaleur; le liquide se prend par refroidissement en une masse cristalline.

Pour obtenir le phosphomolybdate d'ammoniaque cristallisé, on mélange le molybdate d'ammoniaque acidifié par l'acide azotique avec une solution de pyrophosphate de soude. Dans ces conditions, le précipité se forme lentement, à mesure que l'acide pyrophosphorique s'hydrate et se convertit en acide phosphorique normal.

L'acide phosphomolybdique en solution aqueuse précipite l'azotate neutre d'argent; le dépôt, d'abord amorphe, devient cristallin par le repos. Ces cristaux renferment



Ce sel basique étant dissous dans l'acide azotique et la solution étant abandonnée à l'évaporation lente, on obtient des petits cristaux brillants, jaunes, contenant



Il est à remarquer que dans les phosphomolybdates alcalins, cristallisés et bien définis, la capacité de saturation de l'acide correspond à celle de l'acide phosphorique normal qui y entre.

Nous ne reproduirons pas ici les formules de structure très complexes au moyen desquelles on a voulu, dans la théorie des liens atomiques, représenter la constitution des phosphomolybdates et de l'acide phosphomolybdique. Ces formules sont encore trop hypothétiques pour pouvoir être adoptées dans la science ¹.

Les phosphomolybdates, si remarquables par leur stabilité en présence des acides minéraux, perdent, au contraire, très facilement une partie de leur acide molybdique sous l'influence des alcalis, d'où résultent de nouveaux phosphomolybdates, incolores ou peu colorés, solubles et cristallisant facilement, souvent en gros cristaux d'aspect nacré.

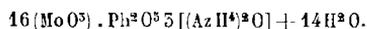
1. Des travaux postérieurs à ceux de Debray conduisent à des conclusions un peu différentes en ce qui touche la composition de ces corps.

L'acide phosphomolybdique préparé par la méthode de Debray contiendrait, d'après Finckner, $24 (\text{MoO}^3) \cdot \text{Ph}^2\text{O}^3 + 61 \text{H}^2\text{O}$. Il cristalliserait en grands cristaux octaédriques, jaunes et brillants, perdant 58 molécules d'eau à 140° . Les trois autres seraient de l'eau de constitution. Lorsqu'on ajoute de l'acide azotique à la solution concentrée d'acide phosphomolybdique, ce dernier se dépose en cristaux biréfringents à 52 molécules d'eau.

Les phosphomolybdates offriraient des compositions assez variées. Rammelsberg y admet 3 molécules de base (R^2O) pour 1 molécule d'anhydride phosphorique Ph^2O^3 et 22 molécules d'anhydride molybdique. La formule $22 (\text{MoO}^3) \cdot \text{Ph}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{R}^2\text{O}$ se rapproche beaucoup de celle de Debray.

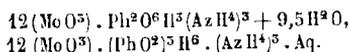
Gibbs a obtenu des sels qui, suivant les circonstances, renfermaient 20, 22 et 24 molécules d'acide molybdique pour 1 molécule d'acide phosphorique Ph^2O^3 .

Le même savant a observé la formation d'un sel ammoniacal peu soluble contenant 16 molécules d'acide molybdique pour 1 molécule d'acide phosphorique :



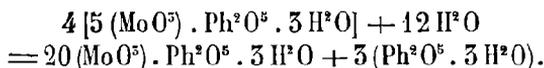
Ces variations expliquent le désaccord qui subsiste entre les divers auteurs.

Suivant Gibbs, l'acide phosphoreux $\text{Ph}(\text{OH})^3$ et l'acide hypophosphoreux pourraient également s'associer à l'acide molybdique pour donner des acides spéciaux et des sels ammoniacaux. Il a décrit les composés :



Ils répondent au type $5 (\text{MoO}^5) \cdot \text{Ph}^2\text{O}^5 \cdot 3 \text{R}^2\text{O} + \text{Aq}$.

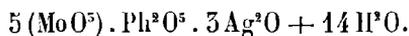
Par déplacement au moyen d'un autre acide, l'acide de ce sel se dédouble en fixant de l'eau, d'après l'équation



Le sel ammoniacal, $5 (\text{MoO}^5) \cdot \text{Ph}^2\text{O}^5 \cdot 3 [(\text{AzH}^3)^2\text{O}] + 7 \text{H}^2\text{O}$, se prépare facilement en évaporant une solution de phosphate ammonique et de molybdate ammonique pris dans des rapports tels, que le liquide contient 5MoO^5 pour 1 molécule de Ph^2O^5 .

Les sels de potasse et de soude se préparent en fondant le sel ammoniacal avec des quantités équivalentes de nitrate de potasse ou de nitrate de soude et en reprenant par l'eau. Le sel de potasse renferme $7 \text{H}^2\text{O}$; celui de soude est $5 (\text{MoO}^5) \cdot \text{Ph}^2\text{O}^5 \cdot 3 \text{Na}^2\text{O} + 14 \text{H}^2\text{O}$.

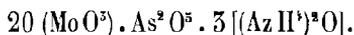
Celui d'argent, que l'on obtient par double décomposition, renferme



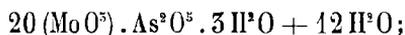
ACIDE ARSÉNIO-MOLYBDIQUE. — ARSÉNIO-MOLYBDATES.

Comme il était facile de le prévoir, vu les grandes analogies qui existent entre les arsénates et les phosphates, l'acide arsénique peut remplacer l'acide phosphorique dans la constitution des phosphomolybdates.

En ajoutant de l'acide arsénique à une solution azotique de molybdate d'ammoniaque employée en excès, on voit se former un précipité jaune, très peu soluble dans les liqueurs acides et qui renferme



Ce précipité, décomposé par l'eau régale bouillante, fournit deux acides, l'un jaune, l'autre incolore, solubles dans l'eau et cristallisant de la liqueur amenée à consistance sirupeuse. Les cristaux jaunes sont des prismes doublement obliques et renferment

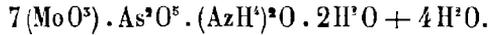


recristallisés dans l'eau pure, ils donnent des octaèdres réguliers plus hydratés. Avec les sels de potassium en solution acide, l'acide arsénio-molybdique donne un précipité jaune, $20 (\text{MoO}^5) \cdot \text{As}^2\text{O}^5 \cdot 3 \text{K}^2\text{O}$.

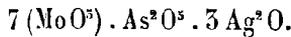
Les cristaux incolores sont des prismes orthorhombiques. Leur composition répond à la formule $6 (\text{MoO}^5) \cdot \text{As}^2\text{O}^5 \cdot 3 \text{H}^2\text{O} + 13 \text{H}^2\text{O}$. Les sels

que donne cet acide avec les alcalis sont solubles et gélatineux; avec les sels métalliques il donne des précipités gélatineux.

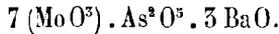
Si l'on fait bouillir l'acide molybdique avec une solution d'acide arsénique contenant un sel ammoniacal, on obtient un précipité cristallin, blanc, qui renferme



Ce sel est soluble dans l'eau bouillante et la solution précipite par l'azotate d'argent en jaune clair; le précipité a pour formule



Avec les sels de baryte on a un précipité de formule



ACIDE TUNGSTIQUE. — TUNGSTATES.

L'acide tungstique se rapproche beaucoup de l'acide molybdique par sa composition et celle de ses sels; on le connaît à l'état anhydre et sous forme d'hydrate.

Acide tungstique anhydre, TuO^3 . — Poudre jaune de soufre. Sous l'influence d'une température voisine du rouge il fonce en teinte, devient orangé, mais reprend sa couleur jaune par refroidissement. Il fond au feu de forge et cristallise par refroidissement en plaques verdâtres.

Par la calcination au rouge vif, dans un courant de gaz chlorhydrique, d'un mélange de tungstate et de carbonate de soude, on obtient l'acide tungstique sous forme de cristaux octaédriques. En fondant au feu d'un four à porcelaine de l'acide tungstique avec du borax, on a obtenu des cristaux en prismes courts, du système orthorhombique. Ce corps serait donc dimorphe. La densité donnée par divers auteurs varie de 5,27 à 7,14. Le charbon ou l'hydrogène le réduisent à chaud, en donnant d'abord de l'oxyde bleu, Tu^2O^3 , correspondant à l'oxyde bleu de molybdène, puis de l'oxyde brun, TuO^2 , correspondant à MoO^2 . Sous l'influence des agents réducteurs et par voie humide (solution chlorhydrique de sel d'étain, zinc et acide chlorhydrique) il se convertit également, d'abord en oxyde bleu, puis en oxyde brun.

Il est insoluble dans les acides minéraux étendus, soluble dans les lessives alcalines caustiques, les solutions des carbonates alcalins et dans l'ammoniaque caustique.

L'acide tungstique anhydre se prépare aisément à l'état de pureté

par calcination du tungstate d'ammoniaque, au contact de l'air (voir *Tungstate d'ammoniaque*).

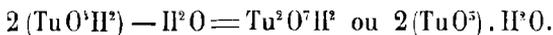
Les combinaisons que forme l'acide tungstique avec les bases peuvent être rapportées à deux types principaux :

1° Tungstates neutres $TuO^5 \cdot M^2O$, et tungstates acides, dont les plus importants sont les paratungstates $4(TuO^5) \cdot 5M^2O$ ou $7(TuO^5) \cdot 3M^2O$.

Les tungstates neutres ou acides sont insolubles, à l'exception des sels alcalins ; il donnent par déplacement le même hydrate tungstique jaune $TuO^5 \cdot H^2O$, insoluble.

2° Métatungstates, $4(TuO^5) \cdot M^2O$. Ils sont pour la plupart très solubles et dérivent d'un hydrate très soluble, $4(TuO^5) \cdot 2H^2O \cdot 7H^2O$, appelé *acide métatungstique*.

Acide tungstique hydraté et tungstates. — Une solution de tungstate alcalin, traitée à chaud par l'acide chlorhydrique, laisse déposer une poudre jaune, amorphe, d'hydrate $TuO^5 \cdot H^2O$ ou TuO^5H^2 . A froid, l'acide chlorhydrique précipite des solutions de tungstates alcalins un hydrate blanc, gélatineux, $TuO^5 \cdot 2H^2O$ ou $TuO^5H^2 \cdot H^2O$, qui perd H^2O dans l'exciccateur et se convertit en hydrate jaune. Entre 100 et 110°, ce dernier perd 1/2 molécule d'eau. On a



L'hydrate jaune $TuO^5 \cdot H^2O$ se forme lorsqu'on attaque le wolfram, ou tungstate ferroso-manganeux, par l'eau régale ; ou lorsque, après avoir fondu un mélange de 500 parties de wolfram en poudre avec 850 parties de carbonate de soude et 150 d'azotate de soude, on reprend la masse par l'eau, et que l'on précipite la solution chaude de tungstate alcalin par l'acide chlorhydrique.

L'hydrate jaune n'est pas soluble dans les acides, à l'exception toutefois de l'acide fluorhydrique, qui l'abandonne de nouveau par évaporation, sous forme de petits cristaux jaunes. Il rougit le tournesol et se dissout facilement dans les alcalis et dans l'ammoniaque..

Les tungstates alcalins et ceux de magnésium, qui sont solubles, se préparent par l'action de l'hydrate ou de l'anhydride tungstique sur l'hydrate d'oxyde ou sur le carbonate, en présence de l'eau, ou encore par voie sèche et par fusion.

Les tungstates insolubles se forment : par fusion de l'acide tungstique avec l'oxyde ou le carbonate ; par double décomposition avec un tungstate alcalin, par voie humide ; ou en fondant du tungstate de soude en présence d'un excès de sel marin avec le chlorure correspondant. Cette dernière méthode fournit des sels à l'état cristallin. L'acide acétique et en général les acides organiques n'enlèvent aux tungstates neutres qu'une partie de la base, en les changeant en sels acides.

Les acides minéraux, surtout à chaud, déplacent l'hydrate tungstique.

L'acide phosphorique en excès redissout le précipité d'abord formé et empêche la séparation de l'acide tungstique par un acide minéral, par suite de la formation d'un acide complexe, l'acide phosphotungstique (voir plus loin).

Caractères des tungstates alcalins solubles. — Ils précipitent en blanc par les sels alcalino-terreux, les sels d'alumine, de zinc, de plomb, de mercure, en blanc bleuâtre par les sels de cuivre.

Le cyanure jaune, en présence de l'acide chlorhydrique, donne un précipité brun ; il en est de même du tannin.

Par calcination avec le sel ammoniac à l'abri de l'air, ils donnent de l'oxyde bleu Tu^2O^5 .

Tungstates de soude. — $1^{\circ} TuO^3 \cdot Na^2O \cdot 2H^2O$. — Lames orthorhombiques minces, inaltérables à l'air. Soluble dans 4 parties d'eau froide et 2 parties d'eau bouillante, insoluble dans l'alcool. Il perd son eau à 200° , en devenant opaque ; fond au rouge et se prend en masse cristalline par refroidissement. Pour le préparer, on chauffe progressivement au rouge blanc, dans un creuset en terre réfractaire, un mélange de 3 parties de wolfram en poudre, de 1 partie de carbonate de soude et de 0,15 parties de salpêtre. On remue la masse avec une tige en fer et on la coule ; puis on l'épuise par l'eau bouillante ; la liqueur dépose par refroidissement des cristaux de tungstate neutre. On peut aussi dissoudre jusqu'à refus l'hydrate tungstique dans une solution concentrée de carbonate de soude chauffée à 80° .

$2^{\circ} (TuO^3)^2 \cdot Na^2O$. — Se prépare par fusion de TuO^3 avec $TuO^3 \cdot Na^2O$. La masse refroidie présente des aiguilles cristallines. Ce sel se précipite avec 2 molécules d'eau lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à une solution de tungstate neutre. Il est très peu soluble.

3° Paratungstate, $12 (TuO^3) \cdot 5 Na^2O$. — On fond 5 molécules du sel neutre avec 7 molécules d'acide tungstique, et on épuise par l'eau bouillante. Le sel cristallise facilement, avec plus ou moins d'eau suivant la température. Formés à froid, les cristaux contiennent 28 molécules d'eau ; entre 60 et 80° , ils contiennent 25 molécules ; enfin, formés à 100° , ils en contiennent 21 molécules.

Le sel $12 (TuO^3) \cdot 5 Na^2O \cdot 28 H^2O$ cristallise en prismes clinorhombiques (tables hexagonales ou prismes rectangulaires). Soluble dans 12 fois son poids d'eau froide. La solubilité augmente par une ébullition prolongée par suite d'un dédoublement en sels plus solubles.

Il perd 21 molécules d'eau à 100° . Lorsqu'il a été fondu, l'eau le dédouble en partie soluble et partie insoluble ; cette dernière est constituée par des lamelles nacrées [$5 (TuO^3) \cdot Na^2O$ ou $4 (TuO^3) \cdot Na^2O$].

Le sel $12(\text{TuO}^3) \cdot 5\text{Na}^2\text{O} \cdot 25\text{H}^2\text{O}$ cristallise en prismes clinorhombiques aplatis.

Le sel $12(\text{TuO}^3) \cdot 5\text{Na}^2\text{O} \cdot 21\text{H}^2\text{O}$ forme des octaèdres obliques non symétriques.

4° $7(\text{TuO}^3) \cdot 3\text{Na}^2\text{O} + 21\text{H}^2\text{O}$. — A été obtenu en abandonnant à l'évaporation spontanée une solution sursaturée de paratungstate de soude. Les cristaux dérivent du prisme oblique non symétrique et ont la forme de prismes allongés à 8 pans, contenant 21 molécules d'eau. Il est plus soluble que le paratungstate et ne peut être recristallisé sans se convertir en paratungstate.

5° $7(\text{TuO}^3) \cdot 3\text{Na}^2\text{O} \cdot 16\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux prismatiques, très nets, formés dans une solution de paratungstate contenant du carbonate de soude. Par recristallisation il se convertit en paratungstate.

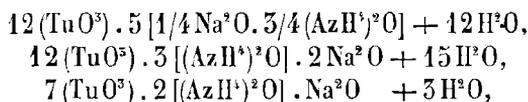
6° $5(\text{TuO}^3) \cdot 2\text{Na}^2\text{O} \cdot 12\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux translucides, brillants, obtenus en saturant par l'hydrate tungstique une solution chaude de tungstate neutre, ou en faisant réagir à froid un excès d'acide acétique sur une solution de tungstate neutre.

7° $3(\text{TuO}^3) \cdot \text{Na}^2\text{O} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. — Se précipite par l'action de l'acide acétique bouillant sur le paratungstate de soude. Soluble dans l'eau, cristallise en prismes déliés.

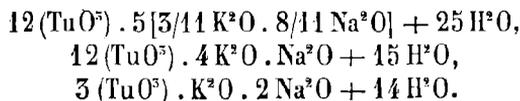
8° $8(\text{TuO}^3) \cdot \text{Na}^2\text{O} \cdot 12\text{H}^2\text{O}$. — Lorsqu'on évapore lentement une solution de métatungstate de soude, additionnée d'acide azotique ou d'acide chlorhydrique, ce sel se dépose en beaux cristaux brillants, clinorhombiques.

9° $3(\text{TuO}^3) \cdot 4\text{Na}^2\text{O} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$. — Pour le préparer, on fond le paratungstate ordinaire, on reprend par l'eau et on concentre la solution. Le résidu insoluble obtenu en même temps dans cette opération se présente sous la forme de lamelles nacrées, contenant $4(\text{TuO}^3) \cdot \text{Na}^2\text{O}$.

10° On a encore décrit divers tungstates doubles de soude et d'ammoniaque, tels que



ainsi que des tungstates doubles de soude et de potasse :



Tungstates de potasse. — Ils reproduisent les mêmes types que les sels de soude.

1° $\text{TuO}^3 \cdot \text{K}^2\text{O}$. — Déposé par refroidissement de sa solution chaude, il est anhydre. Par évaporation lente de sa solution, à la température ordinaire, on l'obtient sous la forme de gros cristaux prismatiques, à 2 molécules d'eau. Il se prépare comme le sel neutre de soude, en remplaçant CO^2Na^2 par CO^2K^2 .

2° Paratungstate, $12(\text{TuO}^3) \cdot 5\text{K}^2\text{O} + 11\text{H}^2\text{O}$. — Se forme par addition d'un acide quelconque à la solution du sel neutre; ou bien on fond 3 parties de wolfram avec 1 partie de carbonate de potasse. Le produit est traité par l'eau bouillante et la solution est soumise à l'action d'un courant d'acide carbonique. Le paratungstate, qui est peu soluble à froid, se sépare sous la forme de fines lamelles nacrées. 1 partie exige pour se dissoudre 45 parties d'eau froide et 15 parties d'eau bouillante. La solubilité, constante pour le sel correspondant sodique, varie beaucoup avec la durée de l'ébullition, qui dédouble le sel en deux sels plus solubles et qui ne régénèrent que lentement le paratungstate. Il en résulte que pendant très longtemps la liqueur continue à fournir des dépôts cristallisés de paratungstate, sans pour cela être sursaturée.

3° $3(\text{TuO}^3) \cdot \text{K}^2\text{O} \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Lorsqu'on ajoute du tungstate neutre à de l'acide acétique bouillant, le liquide filtré et concentré dépose de fines aiguilles de tritungstate, soluble dans 5 à 6 parties d'eau à 15°.

4° $5(\text{TuO}^3) \cdot 2\text{K}^2\text{O} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. — Se précipite à l'état amorphe lorsqu'on ajoute du tungstate de potasse neutre à une solution acétique froide.

Tungstates d'ammoniaque. — 1° $3(\text{TuO}^3) \cdot 2[(\text{AzH}^4)^2\text{O}] \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. — Se dépose quelquefois en cristaux mamelonnés d'une solution neutre, très concentrée, d'hydrate tungstique dans l'ammoniaque.

2° Paratungstate, $12(\text{TuO}^3) \cdot 5[(\text{AzH}^4)^2\text{O}] + 11\text{H}^2\text{O}$. — Prismes aplatis ou cristaux aciculaires, obtenus par évaporation lente d'une solution d'acide tungstique dans l'ammoniaque caustique. Cristallisé à chaud, il renferme 5 molécules d'eau seulement; saveur amère, réaction faiblement acide; soluble dans 26 à 28 parties d'eau, peu soluble dans l'alcool.

3° $5(\text{TuO}^3) \cdot 2[(\text{AzH}^4)^2\text{O}] \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — Lamelles octogones, qui se déposent par refroidissement d'une solution de paratungstate faite à chaud.

4° $8(\text{TuO}^3) \cdot 3[(\text{AzH}^4)^2\text{O}] \cdot 8\text{H}^2\text{O}$.

Tungstates de lithium. — 1° $\text{TuO}^3 \cdot \text{Li}^2\text{O}$. — Très soluble dans l'eau; saveur amère; prismes clinorhombiques. — Il a été obtenu par la réaction de $\text{TuO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ sur CO^2Li^2 , à sec ou en présence de l'eau.

2° $7(\text{TuO}^3) \cdot 3\text{Li}^2\text{O} + 19\text{H}^2\text{O}$. — Cristallise en gros prismes clinorhombiques, très solubles, inaltérables à l'air. Se prépare comme le sel de soude correspondant.

Tungstates de thallium. — 1° $TuO^3 \cdot Tl^2O$. — Se dépose par refroidissement d'une solution étendue et bouillante d'un sel de thallium, additionnée d'un tungstate alcalin.

A froid, les tungstates alcalins précipitent les solutions concentrées des sels de thallium en donnant un sel anhydre et amorphe, répondant à la formule $5(TuO^3) \cdot 4Tl^2O$.

Tungstate d'argent. — Une solution de tungstate acide alcalin $2(TuO^3) \cdot M^2O$ donne dans les sels d'argent un précipité blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique et l'acide phosphorique, répondant à la formule $2(TuO^3) \cdot Ag^2O$.

Tungstates de chaux, $TuO^3 \cdot CaO$. — Il est insoluble dans l'eau, même acidulée. Se trouve dans la nature (scheelite), et peut se préparer à l'état cristalin et reproduisant les formes de la scheelite, par fusion du wolfram avec un excès de chlorure de calcium. On reprend par l'eau; le tungstate de chaux reste à l'état insoluble. Le tungstate amorphe, obtenu par précipitation, fournit aussi du tungstate cristallisé lorsqu'on le chauffe dans un courant de gaz chlorhydrique.

Tungstates de baryum, $TuO^3 \cdot BaO$. — On fond 2 parties de tungstate neutre de soude avec 7 parties de chlorure de baryum et 4 parties de chlorure de sodium et on reprend par l'eau, qui laisse à l'état insoluble le tungstate neutre anhydre de baryte, sous la forme de petits octaèdres brillants, que l'acide azotique concentré ne décompose qu'à l'ébullition. On peut aussi le préparer par voie humide et à l'état hydraté. A cet effet, on chauffe avec un excès d'eau de baryte une solution de métatungstate de baryte (voir, plus loin, *Métatungstates*). Il se forme un précipité blanc, volumineux, qui devient cristallin (cristaux octaédriques) et contient $TuO^3 \cdot BaO \frac{1}{2}H^2O$.

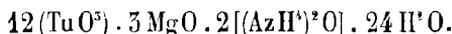
Si l'on ajoute peu à peu de l'eau de baryte à une solution étendue et bouillante de tungstate acide de soude, tant que le précipité se redissout, il se dépose par refroidissement du tungstate double de soude et de baryte, en cristaux grenus, formés de lamelles rhomboïdales, répondant à la formule $12(TuO^3) \cdot 3Na^2O \cdot 2BaO + 24H^2O$.

Tungstates de strontiane. — 1° $TuO^3 \cdot SrO$. — Ressemble au sel barytique et se prépare de même.

2° $7(TuO^3) \cdot 3SrO \cdot 4H^2O$. — Blanc, insoluble, décomposable par les acides; se prépare par double décomposition. On connaît un sel barytique analogue, insoluble comme lui, et formé dans les mêmes conditions.

Tungstates de magnésie, $TuO^3 \cdot MgO$. — Se forme par fusion de 1 partie de tungstate sodique avec 2 parties de chlorure de magnésium et 2 parties de sel marin. Cristaux prismatiques insolubles, qu'on sépare en traitant la masse fondue par l'eau bouillante.

On connaît aussi un tungstate hydraté, $TuO^5 \cdot MgO \cdot 7H^2O$, très soluble dans l'eau, que l'on obtient en faisant bouillir avec de l'eau de l'acide tungstique et du carbonate de magnésie. Si l'on verse du sulfate de magnésie dans une solution bouillante de tungstate d'ammoniaque, il cristallise par refroidissement un sel double,



Tungstate d'alumine. — Le sel neutre se prépare par double décomposition, sous la forme d'un précipité floconneux, soluble dans l'ammoniaque et les acides, $3(TuO^5) \cdot Al^2O^5 \cdot Aq$.

Tungstates de manganèse, $TuO^5 \cdot MnO$. — Anhydre et préparé par fusion d'un mélange de tungstate de soude, de sel marin et de chlorure de manganèse, il forme de volumineux cristaux orthorhombiques, brillants, rouge-grenat clair.

$7(TuO^5) \cdot 3MnO \cdot 4H^2O$. — Précipité jaunâtre et gommeux.

Tungstates ferreux, $TuO^5 \cdot FeO$. — Il a été obtenu anhydre, en gros cristaux noirs, opaques et brillants, par fusion d'un mélange de tungstate de soude, de sel marin et de chlorure ferreux. Ces cristaux présentent la forme du wolfram. On peut aussi chauffer dans un courant d'acide chlorhydrique gazeux un mélange d'oxyde de fer et d'acide tungstique.

Le wolfram ou tungstate ferroso-manganeux peut être obtenu artificiellement, en remplaçant dans l'expérience précédente une portion du chlorure ferreux par du chlorure de manganèse.

Tungstate ferrique. — Précipité brun-rougâtre clair, obtenu par double décomposition entre le chlorure ferrique et le tungstate acide d'ammoniaque. Se forme aussi par addition d'ammoniaque à une solution de métatungstate ferrique; le liquide retient un tungstate double ammoniaco-ferrique.

Tungstate de cobalt, $TuO^5 \cdot CoO$. — Cristaux bleu-verdâtre, obtenus par fusion d'un mélange de tungstate de soude, de sel marin et de chlorure de cobalt.

Tungstate de nickel. — 1° $TuO^5 \cdot NiO$. — Cristaux bruns et brillants, obtenus par fusion de TuO^5 , Na^2O , $ClNa$ et Cl^2Ni .

Tungstate de zinc, $TuO^5 \cdot ZnO$. — Cristaux incolores (prismes carrés), obtenus par fusion d'un mélange de TuO^5 , Na^2O , $ClNa$ et Cl^2Zn . Insoluble.

En ajoutant du tungstate acide d'ammoniaque à une solution de sulfate de zinc, on précipite des aiguilles blanches d'un sel double, $7(TuO^5) \cdot 2ZnO \cdot (AzH^4)^2O \cdot 3H^2O$.

Tungstate de cadmium, $TuO^5 \cdot CdO$. — Cristaux incolores, obtenus

par fusion de 4 parties de tungstate de soude avec 16 parties de sel marin et 11 parties de chlorure de cadmium.

Le tungstate acide d'ammoniaque et le sulfate de cadmium donnent un précipité blanc qui renferme



Tungstate de cuivre, $\text{TuO}^5 \cdot \text{CuO}$. — Se prépare par la fusion d'un mélange de TuO^3 , Na^2O , ClNa et CuCl^2 .

Tungstate de plomb, $\text{TuO}^5 \cdot \text{PbO}$ (schéélitine). — Se forme par double décomposition aqueuse ou par voie sèche, c'est-à-dire par fusion de 1 partie de tungstate de soude avec 4,7 parties de chlorure de plomb. Il se présente alors sous la forme de cristaux incolores et brillants.

ACIDE MÉTATUNGSTIQUE. — MÉTATUNGSTATES.

Les métatungstates se forment par l'action des acides minéraux sur les tungstates, ou par l'action d'un excès d'acide tungstique sur ces sels. Ils se distinguent des tungstates par leur solubilité, qui est presque générale.

L'acide métatungstique est lui-même très soluble; on peut l'isoler en décomposant le tungstate de baryte par l'acide sulfurique étendu, employé en doses équivalentes à la baryte. Le liquide filtré et évaporé dans le vide dépose des octaèdres ou des pyramides à base carrée.

On peut aussi traiter le métatungstate de plomb par l'hydrogène sulfuré et évaporer le liquide filtré dans le vide, après avoir chassé l'excès d'acide sulfhydrique par un courant d'acide carbonique.

L'acide métatungstique renferme $4(\text{TuO}^3) \cdot 9\text{H}^2\text{O}$. Il perd 7 molécules d'eau à 100° ; $4(\text{TuO}^3) \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ ne se déshydrate davantage que par calcination.

La solution d'acide métatungstique est fortement acide et de saveur amère. On peut l'amener au bain-marie à consistance sirupeuse. Si l'on continue à chauffer, il se sépare brusquement de l'hydrate tungstique ordinaire jaune, $\text{TuO}^5 \cdot \text{H}^2\text{O}$. Mise en contact avec le zinc, la solution d'acide métatungstique dissout le métal, avec dégagement d'hydrogène; il se forme en même temps de l'oxyde bleu de tungstène et du tungstate de zinc.

Les métatungstates ont pour formule générale $4(\text{TuO}^3) \cdot \text{M}^2\text{O} \cdot \text{H}^2\text{O}$ ou $4(\text{TuO}^5) \cdot \text{M}^2\text{O}$.

Les sels alcalins se préparent par ébullition prolongée d'une solution de tungstate alcalin neutre avec un excès d'acide tungstique, ou bien encore en ajoutant de l'acide chlorhydrique à cette même solution

jusqu'à ce que le précipité formé cesse de se redissoudre. Beaucoup de métatungstates se laissent préparer par double décomposition entre un sulfate métallique et une solution de métatungstate de baryte. Ce dernier sel se forme par double décomposition lorsqu'on mélange des solutions chaudes et concentrées de métatungstate de soude et de chlorure de baryum.

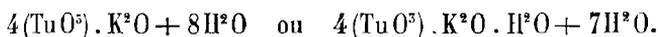
Les métatungstates sont solubles et cristallisables, ou, étant très solubles, ils restent sous forme de masses gommeuses après évaporation de leurs solutions. Ils sont pour la plupart efflorescents et perdent leur eau de cristallisation à 100°.

Ils ne donnent de précipités qu'avec les sels de plomb et d'oxyde mercurieux. Le cyanure jaune et les acides minéraux ne les précipitent pas.

L'acide métatungstique et les métatungstates en solution acidulée précipitent les alcaloïdes végétaux.

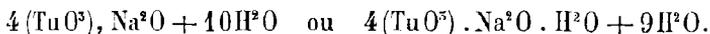
Sous l'influence des bases, les métatungstates sont convertis en tungstates.

Métatungstate de potassium,



On fait bouillir le tungstate neutre avec un excès d'acide tungstique, jusqu'à ce que le liquide ne fournisse plus de précipité par l'acide chlorhydrique. La liqueur, évaporée sur l'acide sulfurique, donne des octaèdres brillants, qui s'effleurissent à l'air. Une solution de métatungstate, additionnée d'alcool et chauffée pour redissoudre le précipité, dépose par refroidissement des aiguilles prismatiques déliées, contenant $4(\text{TuO}^5) \cdot \text{K}^2\text{O} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ (système du prisme rhomboïdal oblique), qui perdent 4 molécules d'eau à 100°.

Métatungstate de soude,



Forme des octaèdres réguliers, solubles en toutes proportions dans l'eau chaude; l'eau froide en dissout 10,69 fois son poids. Il perd 9 molécules d'eau à 100°, et la dernière au rouge sombre.

Métatungstate d'ammoniaque, $4(\text{TuO}^5) \cdot (\text{AzH}^4)^2\text{O} \cdot 8\text{H}^2\text{O}$. — Sa solution, amenée à consistance sirupeuse, dépose, outre une certaine quantité de tungstate acide, des octaèdres brillants et efflorescents de métatungstate, très solubles dans l'eau.

En ajoutant de l'alcool à chaud à une solution de métatungstate, on obtient par refroidissement des lames rhomboïdales à 6 molécules d'eau.

Métatungstate de baryum, $4(\text{TuO}^5) \cdot \text{BaO} \cdot 9\text{H}^2\text{O}$. — Octaèdres

quadratiques volumineux, brillants et efflorescents. Ils perdent 6 molécules d'eau à 100°. L'eau froide le scinde en acide métatungstique et en sel triacide insoluble.

Métatungstate de chaux, $4(\text{TuO}^3) \cdot \text{CaO} \cdot 10\text{H}^2\text{O}$. — Il cristallise difficilement.

Métatungstate de strontium, $4(\text{TuO}^3) \cdot \text{SrO} \cdot 8\text{H}^2\text{O}$. — Octaèdres quadratiques. Se prépare comme le sel de baryte.

Métatungstate de magnésium, $4(\text{TuO}^3) \cdot \text{MgO} \cdot 8\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux brillants, solubles et inaltérables à l'air.

Métatungstate de manganèse, $4(\text{TuO}^3) \cdot \text{MnO} \cdot 10\text{H}^2\text{O}$. — Octaèdres quadratiques, jaune pâle, inaltérables à l'air.

Métatungstate ferreux. — Cristallisable. Se forme en même temps que l'oxyde bleu en dissolvant le fer dans l'acide métatungstique.

Métatungstate ferrique. — Il reste sous la forme d'une masse amorphe après évaporation de sa solution.

Métatungstate de zinc, $4(\text{TuO}^3) \cdot \text{ZnO} \cdot 10\text{H}^2\text{O}$. — Sel très soluble et cristallisant difficilement.

Métatungstate de cadmium, $4(\text{TuO}^3) \cdot \text{CdO} \cdot 10\text{H}^2\text{O}$. — Soluble; octaèdres brillants, inaltérables à l'air.

Métatungstate de cuivre, $4(\text{TuO}^3) \cdot \text{CuO} \cdot 11\text{H}^2\text{O}$. — Lames clinorhombiques.

Métatungstate mercurieux, $4(\text{TuO}^3) \cdot (\text{Hg}^2)_n\text{O} \cdot \text{Aq}$. — Précipité blanc volumineux, obtenu par double décomposition entre l'azotate mercurieux et une solution de métatungstate alcalin. Se contracte et devient jaune par la chaleur.

Métatungstate de plomb, $4(\text{TuO}^3) \cdot \text{PbO} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — Se précipite en flocons blancs lorsqu'on verse de l'acétate de plomb dans une solution moyennement concentrée de métatungstate alcalin. Soluble dans l'eau chaude, il cristallise par refroidissement et évaporation en aiguilles soyeuses.

Métatungstate d'argent, $4(\text{TuO}^3) \cdot \text{Ag}^2\text{O} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. — Octaèdres microscopiques. Se dépose par refroidissement d'un mélange bouillant de métatungstate de soude et d'azotate d'argent légèrement acidulé à l'acide azotique. Soluble dans l'eau.

COMPOSÉS SUROXYGÉNÉS DU MOLYBDÈNE ET DU TUNGSTÈNE.

M. Péchard a récemment découvert de nouveaux acides suroxygénés et des sels correspondants obtenus par l'action de l'eau oxygénée sur les acides molybdique et tungstique, ainsi que les molybdates et les tungstates acides.

On sait, d'après les observations de Schoene, que l'addition de quelques gouttes d'eau oxygénée à une dissolution d'un molybdate alcalin produit une coloration orangée, qui persiste même quand on porte le mélange à l'ébullition. Cette réaction est assez sensible pour pouvoir servir à déceler la présence de traces d'eau oxygénée.

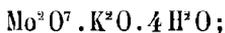
L'hydrate molybdique jaune, $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, qui est insoluble dans l'eau et dans les acides, se dissout rapidement dans l'eau oxygénée, sous l'influence d'une douce chaleur, en donnant un liquide jaune. Cette dissolution, évaporée dans le vide sec, laisse un résidu jauneroûte, non cristallisé, insoluble dans l'eau.

Ces phénomènes sont dus à la formation d'un nouvel acide oxygéné du molybdène, l'acide permolybdique, Mo^3O_7 . Aq, dont l'existence est mise hors de doute par l'étude de quelques-uns de ses sels, que l'on a pu obtenir en cristaux définis.

Le trimolybdate de potasse préparé par voie sèche se dissout difficilement dans l'eau; en présence de l'eau oxygénée, la dissolution se fait rapidement. On obtient une liqueur jaune-orangé qui, concentrée à une douce chaleur, laisse déposer de beaux cristaux jaunes par refroidissement.

Chauffés doucement dans le vide, ces cristaux abandonnent de l'eau, puis de l'oxygène et laissent un résidu blanc formé de molybdate acide de potasse.

Leur composition est représentée par la formule



ils paraissent appartenir au système triclinique. Ils sont solubles dans l'eau, surtout à chaud; peu solubles dans l'alcool, qui les précipite de leurs dissolutions aqueuses. Les alcalis détruisent le permolybdate de potasse en dégageant de l'oxygène. Aussi dans sa préparation est-il nécessaire d'employer un molybdate acide. L'acide chlorhydrique agit sur lui, à chaud, en dégageant du chlore. L'iodure de potassium mis en contact avec lui, en solution aqueuse, brunit rapidement, sous l'influence de la chaleur, par suite de la mise en liberté d'iode.

En chauffant à 100° un mélange d'eau oxygénée et de molybdate d'ammoniaque ordinaire, on obtient une solution jaune qui, concentrée dans le vide sec, donne de beaux cristaux jaunes, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Chauffés modérément dans le vide, ces cristaux foisonnent en dégageant de l'ammoniaque, de l'azote et de la vapeur d'eau et en laissant un résidu d'acide molybdique. Les cristaux paraissent clinorhombiques et offrent une composition comparable à

celle du sel potassique,



Les liqueurs colorées obtenues par l'action de l'eau oxygénée sur les molybdates alcalins et sur l'hydrate molybdique ne donnent plus, en liqueur acide, le précipité caractéristique de phosphomolybdate d'ammoniaque.

L'eau oxygénée agit aussi sur les tungstates alcalins. Du paratungstate d'ammoniaque, peu soluble dans l'eau, se dissout rapidement dans l'eau oxygénée et donne une dissolution jaune pâle; une dissolution incolore de paratungstate de soude jaunit également par addition d'eau oxygénée. Dans les dissolutions ainsi obtenues les acides forts ne peuvent plus, même à chaud, mettre en liberté l'acide tungstique.

CARBONATES.

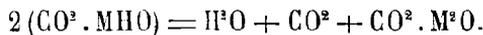
L'anhydride carbonique, CO^2 , a été décrit tome II, p. 478. On ne connaît pas les hydrates correspondants aux sels. Étant donnée la tétratomicité bien nette du carbone, l'hydrate normal serait $\text{C}(\text{OH})^4$ ou $\text{CO}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, auquel correspondent des sels du type $\text{C}(\text{OM})^4$ ou $\text{CO}^2 \cdot 2\text{M}^2\text{O}$. Ce type n'est pas connu dans les combinaisons métalliques, mais il a son représentant dans la classe des éthers (orthocarbonate d'éthyle, $\text{C}(\text{OC}^2\text{H}^5)^4$).

Les carbonates métalliques rentrent dans les deux formes $\text{CO}^2 \cdot \text{M}^2\text{O}$ ou $\text{CO} \cdot (\text{OM})^2$, carbonates neutres, et $\text{CO}^2 \cdot \text{MHO}$ ou $\text{CO}(\text{OM})(\text{OH})$, carbonates acides.

Ils correspondent, par conséquent, au premier anhydride de l'acide normal $\text{C}(\text{OH})^4 - \text{H}^2\text{O} = \text{CO} \cdot (\text{OH})^2$, acide bibasique instable, donnant des sels neutres et des sels acides.

À l'exception des carbonates alcalins, qui sont solubles, les carbonates neutres sont généralement insolubles. Les carbonates acides, aussi bien ceux des alcalis que les autres, sont solubles dans l'eau.

Tous les bicarbonates se décomposent facilement, sous l'influence de la chaleur, en dégageant de l'eau et de l'anhydride carbonique et en laissant un résidu de carbonate neutre :

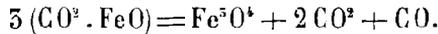


Parmi les carbonates neutres, ceux des métaux alcalins sont stables à haute température; ils fondent sans se volatiliser, à l'exception pourtant du carbonate d'ammoniaque, qui doit être envisagé à part. Les autres carbonates neutres perdent de l'acide carbonique par la calci-

nation. Cette décomposition est réglée par les lois de la dissociation dans un système hétérogène, c'est-à-dire qu'elle se poursuit jusqu'à production d'une tension limite du gaz carbonique dégagé, tension qui augmente avec la température. Si l'on renouvelle l'atmosphère, en remplaçant constamment l'acide carbonique libre par un gaz étranger, azote ou air, la décomposition finit par être totale et il ne reste que l'oxyde, si celui-ci est stable (oxyde de calcium), ou le métal, si l'oxyde lui-même est détruit par la chaleur (oxyde d'argent).

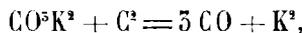
La facilité avec laquelle se décompose un carbonate varie dans des proportions très étendues, suivant la nature de la base. Ainsi, le carbonate de magnésie exige une température bien moins élevée que le carbonate de chaux et celui-ci résiste moins que le carbonate de baryte.

Certains oxydes (protoxyde de fer et de manganèse) réagissent sur l'acide carbonique, à la température pour laquelle le carbonate est détruit. Dans ces cas il se forme un oxyde supérieur et de l'oxyde de carbone :



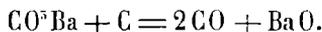
Le carbonate d'ammoniaque, dont les constituants sont volatils, $[\text{CO}^2, \text{AzH}^3, \text{H}^2\text{O}]$, se volatilise facilement par suite d'une décomposition suivie d'une nouvelle combinaison dans les parties froides de l'appareil. La densité anormale de vapeur du carbonate d'ammoniaque établit nettement que le sel n'existe plus en vapeur à l'état de sel.

Le carbone agit différemment sur les carbonates suivant la nature de la base. A haute température les carbonates alcalins de potasse et de soude sont transformés en métal et en oxyde de carbone,



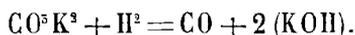
bien que la réaction soit endothermique.

Les carbonates alcalino-terreux donnent de l'oxyde de carbone et un oxyde alcalino-terreux anhydre :



Il en sera ainsi pour les carbonates métalliques qui ne sont décomposables par la chaleur qu'à une température à laquelle le charbon peut réagir sur l'acide carbonique. Les carbonates décomposables à une température plus basse perdront leur acide carbonique et laisseront un résidu de charbon et d'oxyde, à moins que l'oxyde métallique ne soit réductible; dans ce cas on obtient du métal.

L'hydrogène donne au rouge, avec les carbonates alcalins, de l'oxyde de carbone et un hydrate alcalin :



Avec les carbonates de strontiane, de baryte et de chaux l'action de l'hydrogène est du même ordre; mais, l'hydrate n'étant pas stable, il se dégage de l'eau et il reste un oxyde anhydre. Enfin, avec les carbonates qui se dissocient facilement, le phénomène se laisse prévoir, en tenant compte de l'action que peut exercer l'hydrogène sur l'acide carbonique d'une part et sur l'oxyde métallique d'autre part.

Dans l'action de l'eau sur les carbonates, outre les phénomènes de solution ou d'hydratation réalisés avec les sels alcalins, on peut en prévoir d'autres. En interprétant les chaleurs de neutralisation de l'acide carbonique par l'ammoniaque, en solutions étendues et en solutions concentrées, on est amené à conclure que dans une liqueur étendue, contenant 1 molécule d'acide carbonique et 2 molécules d'ammoniaque, il s'établit un équilibre qui tend à produire du bicarbonate, du carbonate neutre et de l'ammoniaque libre (Ditté).

A température élevée, la vapeur d'eau transforme les carbonates alcalins en hydrates. L'acide carbonique est alors plus facilement éliminé que par la chaleur seule; cependant la réaction reste endothermique.

Les acides, même faibles, tels que l'acide acétique, décomposent les carbonates avec effervescence.

Les carbonates alcalins peuvent être préparés : 1° par l'action de l'acide carbonique sur un hydrate alcalin; 2° par oxydation au contact de l'air, à température élevée, d'un sel alcalin à acide organique, ou encore en faisant agir comme oxydant un corps comburant (azotate alcalin, chlorate, oxyde de cuivre) : ainsi, on obtient le carbonate de potasse en chauffant un mélange de crème de tartre et de salpêtre; 3° par calcination d'un mélange de sulfate alcalin, de charbon et de chaux : il se forme du sulfure de calcium insoluble et un carbonate alcalin soluble (procédé Leblanc); 4° par double décomposition aqueuse entre le bicarbonate d'ammoniaque et le sel marin, d'où résulte du bicarbonate de soude, qui cristallise, et du chlorure ammonique (procédé Schläesing et Solway).

Au moyen des carbonates alcalins solubles et d'un sel métallique on forme les autres carbonates insolubles.

Un certain nombre de carbonates insolubles se trouvent dans la nature, à l'état cristallisé (rhomboédres ou prismes orthorhombiques). On a reproduit ces formes artificiellement :

1° En chauffant en tube scellé à une température élevée un mélange de bicarbonate alcalin et d'un sel métallique.

2° On peut aussi chauffer dans un tube scellé, entre 150 et 160°, un mélange d'un carbonate amorphe (carbonates de chaux, de strontiane, de magnésie, de plomb, de cuivre) et d'un sel ammoniacal dissous. Par suite de la double décomposition, il se volatilise, dans la partie vide du tube, du carbonate d'ammoniaque qui, par suite du refroidissement, vient reformer du carbonate métallique cristallin. On répète un certain nombre de fois ces alternatives d'échauffement et de refroidissement.

Les carbonates amorphes, alcalino-terreux, se transforment en carbonates cristallisés lorsqu'on les introduit dans un mélange à molécules égales de carbonate de potasse et de carbonate de soude, fondu au rouge sombre.

Carbonates de soude. — Carbonate neutre, CO^2Na^2 . — Sel blanc à l'état anhydre, fusible au rouge et offrant à température élevée une très faible tension de dissociation. A l'occasion du sodium, nous donnerons quelques développements sur la préparation industrielle de ce sel, si important par ses applications. Le carbonate de soude s'échauffe au contact de l'eau et s'hydrate.

On connaît plusieurs hydrates cristallisés : celui qui se forme le plus facilement contient 10 molécules d'eau, $\text{CO}^2\text{Na}^2 \cdot 10 \text{H}^2\text{O}$, et se trouve dans le commerce sous le nom de *cristaux de soude*. Il se présente alors sous la forme de prismes rhomboïdaux ou de pyramides tronquées, réunies par la base, dérivant du type clinorhombique. Le carbonate à 10 molécules d'eau est très soluble dans l'eau. Sa solubilité augmente rapidement avec la température à partir de 0° et atteint un maximum à + 34°, température à partir de laquelle elle diminue de nouveau, par suite de la transformation de l'hydrate $\text{CO}^2\text{Na}^2 + 10 \text{H}^2\text{O}$ en monohydrate $\text{CO}^2\text{Na}^2 + \text{H}^2\text{O}$.

A	0°	100 parties d'eau dissolvent	21,33	de $\text{CO}^2\text{Na}^2 \cdot 10 \text{H}^2\text{O}$
A	10°	— —	40,94	—
A	20°	— —	92,82	—
A	30°	— —	273,64	—
A	38°	— —	1142,17	—
A	104°	point d'ébullition de la solution saturée. .	539,63	

L'ébullition de la solution saturée est accompagnée de la précipitation de petits cristaux prismatiques de monohydrate, $\text{CO}^2\text{Na}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$. On obtient ce même hydrate en tables orthorhombiques, en évaporant la solution des cristaux de soude à une température de 80°, ou tout au moins à une température supérieure à 38°.

Les cristaux de soude en s'effleurissant à l'air, à une température de 37°,5, perdent 9 molécules d'eau et laissent un résidu blanc de

monohydrate. Lorsque l'efflorescence se produit à 12° seulement, la perte d'eau s'arrête à 5 molécules ; il reste un hydrate $\text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 5 \text{H}^2\text{O}$.

Réciproquement, le monohydrate exposé à l'air humide à basse température absorbe 4 molécules d'eau et donne le pentahydrate. Cet hydrate a été observé accidentellement, à l'état de cristaux orthorhombiques. Les solutions de carbonate de soude présentent facilement le phénomène de sursaturation. Une semblable solution sursaturée peut donner des hydrates de composition et de forme différentes suivant les conditions de température auxquelles s'opère le dépôt de cristaux. Dans le voisinage de 0° on obtient toujours l'hydrate $\text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 10 \text{H}^2\text{O}$.

Il en est de même si on introduit dans la liqueur une parcelle d'un cristal à 10 molécules d'eau. Lorsque la cristallisation s'effectue à 27° environ, les cristaux formés contiennent seulement 7 molécules d'eau, $\text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 7 \text{H}^2\text{O}$. Cet hydrate présente la forme de minces tables carrées lorsque la cristallisation a lieu à + 8°, en vase clos ; se fait-elle au contraire entre 10 et 16°, on obtient des cristaux rhomboédriques.

On a aussi signalé des cristaux à 15 molécules d'eau, obtenus à — 20° ; d'autres qui renfermeraient 8 ou 9 molécules d'eau.

Sesquicarbonate de soude, $\text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 2(\text{CO}^3\text{NaH})$. — Ce sel se rencontre dans la nature, cristallisé avec 2 ou 3 molécules d'eau.

Le *trona*, $\text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 2(\text{CO}^3\text{NaH}) \cdot 3 \text{H}^2\text{O}$, se rencontre dans certains lacs d'Égypte, de Perse, de l'Inde et du Thibet, sur les bords de la mer Caspienne et de la mer Noire, ainsi que dans le Fezzan. On l'obtient artificiellement en faisant bouillir une solution de bicarbonate de soude et en laissant refroidir la solution concentrée.

L'*urao*, $\text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 2(\text{CO}^3\text{NaH}) \cdot 2 \text{H}^2\text{O}$, se trouve dans la vallée de Mexico. Il se sépare en aiguilles non efflorescentes lorsqu'on verse de l'alcool à la surface d'une solution aqueuse de carbonate neutre et de bicarbonate de soude.

Bicarbonate, CO^3NaH . — Il se forme facilement par l'action d'un excès d'acide carbonique sur les cristaux de soude. Ceux-ci sont placés dans une allonge, maintenus par quelques fragments de verre ou de coke ; l'allonge repose sur un flacon bitubulé ; un courant d'acide carbonique traverse les cristaux de bas en haut. A mesure que l'anhydride carbonique est absorbé, l'eau de cristallisation s'écoule dans le flacon en entraînant une certaine quantité de bicarbonate dissous. Il finit par rester dans l'allonge des squelettes blancs des cristaux de soude. Ce résidu répond à la formule CO^3NaH ou $\text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot \text{CO}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$.

Les solutions de bicarbonate de soude bleuissent légèrement le papier de tournesol et possèdent une saveur faiblement alcaline et salée. Elles ne brunissent pas le papier de curcuma et ne précipitent pas les sels magnésiens.

Le bicarbonate de soude cristallise en prismes rectangulaires, inaltérables dans l'air sec. Dans l'air humide le bicarbonate solide se change en sesquicarbonate, en abandonnant de l'acide carbonique; sous l'influence de la chaleur il se décompose en acide carbonique, eau et carbonate neutre :



Par l'ébullition de ses solutions aqueuses, il est aussi ramené à l'état de carbonate neutre, avec élimination d'acide carbonique.

100 parties dissolvent :

à 6°	6,9	de bicarbonate.
à 10°	8,15	—
à 20°	9,60	—
à 30°	11,1	—
à 40°	12,7	—
à 50°	14,25	—
à 60°	16,4	—

Le bicarbonate de soude se trouve dans certaines sources minérales, telles que l'eau de Vichy.

Carbonates de potasse. — 1° Sel neutre CO^2K^2 . — Il est très soluble dans l'eau et déliquescent dans l'air humide : 1 partie de sel anhydre se dissout dans 1^{re},05 d'eau à 3° et dans 0^{re},49 à 70°. La solution la plus concentrée renferme 48,8 p. 100 de sel anhydre et bout à 113°.

Les solutions concentrées, maintenues pendant longtemps à basse température, déposent des cristaux à 2 molécules d'eau. Pour la préparation de ce corps, nous renvoyons aux sels de potasse.

2° Bicarbonate CO^2KH . — Il cristallise en prismes obliques à base rhombe. Il est soluble dans 4 parties d'eau froide. Les cristaux et la solution perdent de l'acide carbonique par la chaleur et donnent du carbonate neutre.

Le bicarbonate de potasse se prépare aisément en faisant passer jusqu'à saturation un courant d'acide carbonique dans une solution contenant 1 partie de carbonate neutre dans 4 parties d'eau.

Carbonates d'ammoniaque. — 1° Le carbonate neutre, dont on doit admettre l'existence dans une solution aqueuse ou alcoolique de carbonate additionnée d'un excès d'ammoniaque, n'a pas été isolé à l'état solide.

2° Bicarbonate $\text{CO}^2(\text{AzH}^3)\text{H}$. — Il cristallise en prismes orthorhombiques larges, qui ne sont pas isomorphes avec le bicarbonate de potasse. Il se dissout à froid dans 8 parties d'eau; la solution chauffée à 36° dégage de l'acide carbonique.

Le bicarbonate d'ammoniaque s'obtient en saturant d'acide carbonique

une solution aqueuse de carbonate d'ammoniaque ordinaire (sesquicarbonatc).

Exposé à l'air, il se volatilise peu à peu, en répandant une odeur ammoniacale.

Sesquicarbonatc, $\text{CO}^5(\text{AzH}^4)^2 \cdot 2 [\text{CO}^5(\text{AzH}^4)\text{H}] + 2\text{H}^2\text{O}$. — Il forme la majeure partie du sel volatil, ou carbonate du commerce, obtenu en chauffant progressivement jusqu'au rouge naissant un mélange de 1 partie de sulfate ou de chlorure ammonique et de 2 parties de craie. Il se dégage d'abord de l'eau et de l'ammoniaque. Le carbonate se sublime ensuite et se condense dans le col de la cornue et dans le récipient condensateur.

En dissolvant ce carbonate, à la température de 50°, dans l'ammoniaque caustique concentrée et en abandonnant la solution à elle-même, on obtient de volumineux prismes orthorhombiques, offrant la composition indiquée ci-dessus. Ces cristaux, exposés à l'air, perdent de l'eau et de l'ammoniaque et se convertissent en bicarbonate.

100 parties d'eau dissolvent :

à 15°	25 parties de sesquicarbonatc
à 49°	50 —

A une température plus élevée, le sel se décompose et perd de l'acide carbonique.

Carbonatc de lithine, CO^5Li^2 . — Ce sel est très peu soluble dans l'eau, qui n'en prend que 12 grammes par litre, à la température ordinaire et pas beaucoup plus vers 100°.

Pour le faire cristalliser, on utilise la plus grande solubilité du carbonate de lithine dans l'eau chargée d'acide carbonique (52^{gr},5 par litre). Cette solution, abandonnée à l'évaporation dans un vase ouvert, perd de l'acide carbonique et dépose des cristaux de carbonate neutre. Il fond au rouge et commence à se décomposer à cette température.

Le carbonate de lithine se prépare par double décomposition entre le carbonate de soude et un sel soluble de lithine (chlorure). Le précipité retient énergiquement de la soude et ne peut être purifié que par redissolution dans l'eau chargée d'acide carbonique.

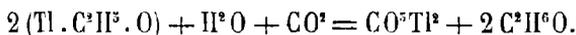
Carbonatc thalleux, CO^5TI^2 . — Soluble dans l'eau ; il cristallise par concentration de sa solution aqueuse en longues aiguilles aplaties.

100 parties d'eau dissolvent :

à 18°	5,23 parties de sel
à 100°	22,4 —

Pour le préparer, on sature par l'acide carbonique une solution d'hydrate thalleux (TIHO).

En exposant l'alcool thalleux, (Tl. C²H⁵. O), au contact de l'air, il se dépose des cristaux clinorhombiques, à éclat adamantin, de carbonate



Le bicarbonate de thallium, CO². TlH, se sépare sous la forme d'aiguilles délicates et solubles, lorsqu'on ajoute de l'alcool à une solution de carbonate neutre saturée d'acide carbonique.

Carbonate de chaux, CO²Ca ou CO².CaO. — Sel très abondant dans le règne minéral, où on le rencontre à l'état cristallisé sous deux formes : celle de rhomboédres du système hexagonal et celle de prismes orthorhombiques (calcite et arragonite), à l'état de masses cristallines et enfin en masses compactes et amorphes.

La densité des cristaux rhomboédriques (spath) est 2,71 ; celle de l'arragonite est 2,93. Le carbonate de chaux est très faiblement soluble dans l'eau pure ; il se dissout beaucoup plus dans de l'eau chargée d'acide carbonique : 1 litre d'eau à 0° saturée d'acide carbonique peut dissoudre 0^{gr},70 de carbonate. A 10° de température, la solubilité dans l'eau chargée d'acide carbonique est encore plus grande, 0^{gr},88 par litre. Cette augmentation de solubilité dans l'eau carbonique est-elle due ou non à la formation d'un bicarbonate ? Les opinions sont partagées à cet égard. L'argument le plus sérieux contre l'hypothèse de l'existence d'un bicarbonate réside dans ce fait, que la solubilité du carbonate de chaux n'est pas proportionnelle à la dose d'acide carbonique dissous. Ainsi une eau chargée d'acide carbonique à plusieurs atmosphères ne dissout guère plus de calcaire qu'une eau saturée d'acide à la pression ordinaire.

En général, lorsque le carbonate de chaux prend naissance par voie humide (action de l'acide carbonique sur l'eau de chaux ; double décomposition entre un carbonate alcalin dissous et un sel de chaux), le dépôt cristallin obtenu vers 40° est uniquement formé de prismes d'arragonite ; vers 70° on voit apparaître un mélange dans lequel les prismes dominant encore ; à 50° et au-dessous on n'observe plus que des rhomboédres, à moins que la liqueur ne soit très étendue. En chauffant en vase clos une solution concentrée de carbonate de chaux dans l'acide carbonique, les cristaux qui se déposent sont rhomboédriques et se redissolvent par refroidissement. Les règles relatives à la température qui président à la production de telle ou telle forme, ne sont donc pas absolues, d'autant plus que les cristaux naturels d'arragonite semblent moins stables à chaud qu'à froid, puisqu'il suffit de les chauffer pour les convertir en une agglomération de cristaux rhomboédriques. La production dans des conditions déterminées de l'une des formes du carbonate de chaux dépend donc d'autres influences encore que celles de la température, qui n'est que l'un des facteurs du phénomène.

Chauffé au-dessus de 500° , le carbonate de chaux commence à se décomposer en acide carbonique et chaux vive.

Les lois de cette réaction importante ont été étudiées par Debray et mentionnées à l'occasion des phénomènes de dissociation. Nous avons vu que dans un espace restreint la décomposition est limitée par une tension maxima du gaz carbonique mis en liberté. La valeur de cette tension limite croît avec la température.

En éliminant le gaz carbonique à mesure de sa production, la tension limite ne pouvant jamais être atteinte, on rend la décomposition complète.

On a décrit un carbonate de chaux cristallin, contenant 6 molécules d'eau, qui prend naissance par voie humide (action de l'acide carbonique sur l'eau de chaux, double décomposition) lorsqu'on opère à une température voisine de 0° (0° à 2°) et qui perd son eau à 50° .

Boussingault a signalé l'existence à Mérida (Mexique) d'un carbonate double de chaux et de soude, contenant 5 molécules d'eau ($\text{CO}^{\circ}\text{Ca} \cdot \text{CO}^{\circ}\text{Na}^{\circ} \cdot 5 \text{H}^{\circ}\text{O}$); ce sel est stable en présence de l'eau, tant qu'on n'a pas éliminé par la chaleur l'eau de cristallisation. Il se présente sous la forme de prismes orthorhombiques et peut être obtenu par le mélange de 1 volume de solution concentrée de chlorure de calcium avec 10 volumes de solution saturée de carbonate de soude.

Carbonate de baryte, $\text{CO}^{\circ}\text{Ba}$. — Il se rencontre dans la nature en masses compactes fibreuses ou en cristaux isolés, isomorphes avec l'arragonite et dérivant par conséquent d'un prisme rhomboïdal droit.

Ce minéral, appelé *wilhérite*, se rencontre surtout dans le nord de l'Angleterre.

Le carbonate de baryte précipité et cristallin se prépare soit en dirigeant un courant d'acide carbonique, jusqu'à saturation, dans une solution chaude d'hydrate de baryte pur, soit en précipitant du chlorure de baryum par une solution, employée en excès, de carbonate d'ammoniaque additionnée d'ammoniaque. En opérant à chaud, le précipité, d'abord floconneux, devient rapidement grenu, dense et cristallin. Après lavage, dessiccation et calcination, il est pur et répond à la formule $\text{CO}^{\circ}\text{Ba}$. Si, au lieu de carbonate ammoniacal on emploie un carbonate alcalin, le précipité entraîne et retient de l'alcali, que le lavage n'enlève pas.

Il est à peine soluble dans l'eau pure, un peu plus soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique (à 10° , 588 parties d'eau saturée d'acide carbonique dissolvent 1 partie de sel). Le carbonate de baryte résiste beaucoup mieux à l'action de la chaleur que celui de chaux et ne se dissocie qu'à une température très élevée (rouge blanc).

Carbonate de strontiane, $\text{CO}^{\circ}\text{Sr}$. — Se trouve dans la nature en

masses fibreuses et en cristaux qui sont isomorphes avec ceux du carbonate de baryte et de l'arragonite. Il est à peine soluble dans l'eau pure (1 partie dans 18 000 d'eau); il se dissout un peu mieux dans l'eau chargée d'acide carbonique et en proportions notables dans une solution de sel ammoniac, mais l'addition de carbonate d'ammoniaque ammoniacal le sépare de nouveau.

Le carbonate de strontiane exige une température élevée pour se décomposer en acide carbonique et en oxyde de strontiane; le concours de la vapeur d'eau facilite le dédoublement. Chauffé avec du charbon, en mélange intime, il donne de l'oxyde de carbone et de la strontiane anhydre.

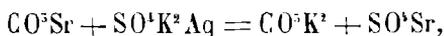
La préparation du carbonate de strontiane s'effectue comme celle du carbonate de baryte.

Les trois sulfates alcalino-terreux (de chaux, strontiane, baryte), obtenus par précipitation, ne se comportent pas tout à fait de la même façon lorsqu'on les met en contact avec une solution de carbonate de soude, de carbonate d'ammoniaque ou de carbonate de potasse.

Le sulfate de strontiane précipité est entièrement décomposé à froid par un contact prolongé avec une solution de carbonate de potasse ou de carbonate d'ammoniaque, mais non de carbonate sodique. La présence dans le liquide des sulfates de potasse et d'ammoniaque formés par la réaction n'entrave pas le phénomène :



parce que la réaction inverse,



ne se produit pas.

Avec le sulfate de chaux, l'action des carbonates alcalins et du carbonate d'ammoniaque est également complète à froid et beaucoup plus rapide qu'avec le sulfate de strontiane.

Le sulfate de baryte précipité et les carbonates alcalins donnent, au contraire, lieu à une réaction limitée, qui s'arrête lorsque le sulfate alcalin produit et le carbonate resté se trouvent dans un rapport déterminé, indépendant de la concentration. Ce n'est donc qu'en renouvelant les liquides que l'on arrive à une transformation totale du sulfate en carbonate.

Carbonate de magnésie, CO^3Mg_n ou $\text{CO}^2 \cdot \text{MgO}$. — Outre le carbonate neutre, on connaît divers sels basiques ou hydrocarbonates : $2\text{CO}^3\text{Mg} \cdot \text{MgOH}^2\text{O} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, $3\text{CO}^3\text{Mg} \cdot \text{MgOH}^2\text{O} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. Le carbonate neutre et anhydre se rencontre dans la nature à l'état amorphe et en

cristaux rhomboédriques. Dans certaines conditions, il prend la forme de l'arragonite : ainsi, en évaporant une solution de bicarbonate de magnésie dans un courant d'acide carbonique. En chauffant la même solution carbonique de carbonate de magnésie à 150°, dans un vase résistant, fermé avec un bouchon poreux, qui laisse échapper lentement l'acide carbonique servant de dissolvant, on provoque la formation d'un précipité cristallin présentant la forme rhomboédrique.

Enfin, la solution carbonique de carbonate de magnésic, abandonnée à la température ordinaire dans un flacon incomplètement clos, dépose des prismes transparents contenant 3 molécules d'eau, $\text{CO}^3\text{Mg} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, si la température est d'environ 50°, tandis qu'à basse température les cristaux renferment 5 molécules d'eau. Dans ce dernier cas le sel est altérable et efflorescent à l'air.

Le carbonate neutre ne commence à se décomposer qu'au-dessus de 500°. Il est très peu soluble dans l'eau pure, plus soluble dans l'eau chargée de certains sels. 1 litre d'eau, tenant en dissolution 60 grammes de sulfate de magnésie, dissout jusqu'à 5 grammes de carbonate de magnésic.

L'eau chargée d'acide carbonique dissout le carbonate neutre; la solubilité croît proportionnellement à la dose d'acide carbonique; elle est telle que l'on est en droit d'admettre l'existence d'un bicarbonate: le rapport de CO^2 à CO^3Mg est en effet celui des poids moléculaires.

En précipitant du sulfate de magnésie par un excès de carbonate de soude, et en faisant bouillir le liquide jusqu'à ce que le précipité soit devenu cristallin, puis lavant à l'eau chaude, on obtient le carbonate basique $2\text{CO}^3\text{Mg} \cdot \text{Mg}(\text{OH})^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$.

Le second carbonate basique, $3\text{CO}^3\text{Mg} \cdot \text{Mg}(\text{OH})^2 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, constitue la magnésie blanche des pharmaciens. On le prépare en précipitant, par un excès de carbonate de soude, une solution bouillante de sulfate de magnésie ou de chlorure de magnésium; il se dégage beaucoup d'acide carbonique. La composition de ce produit n'est du reste pas constante.

Carbonates magnésiens doubles. — 1° $\text{CO}^3\text{Mg} \cdot \text{CO}^3(\text{AzH}^4)^2 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux rhomboïdaux transparents, solubles dans l'eau pure, insolubles dans l'eau chargée de carbonate d'ammoniaque, obtenus en abandonnant à lui-même et à froid un mélange d'un sel de magnésie avec du sesquicarbonate d'ammoniaque dissous.

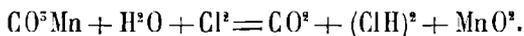
2° $\text{CO}^3\text{Mg} \cdot \text{CO}^3\text{KII} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. — Forme de gros cristaux, qui se déposent à froid dans un mélange d'une solution d'un sel de magnésie et d'une solution de bicarbonate de potasse.

3° $\text{CO}^3\text{Mg} \cdot \text{CO}^3\text{Na}^2$. — Sel anhydre, cristallisé en petits prismes hexagonaux, obtenus par digestion de la magnésie blanche avec une solution de bicarbonate de soude.

4° Le carbonate double de chaux et de magnésie constitue le minéral assez abondant qui est connu sous le nom de *dolomie*. Sa composition se rapproche beaucoup de la formule $\text{CO}^{\text{s}}\text{Mg} . \text{CO}^{\text{s}}\text{Ca}$. Cependant les deux carbonates peuvent s'unir en d'autres proportions où tantôt le carbonate de magnésie domine, comme dans $3\text{CO}^{\text{s}}\text{Mg} . \text{CO}^{\text{s}}\text{Ca}$; tantôt, au contraire, c'est le carbonate de chaux qui l'emporte :



Carbonate de manganèse, $\text{CO}^{\text{s}}\text{Mn}$. — Sel anhydre, de couleur rose, isomorphe avec le carbonate de chaux et le carbonate ferreux. Se trouve dans la nature. Obtenu par double décomposition aqueuse entre un sel manganéux et un carbonate alcalin, il est hydraté et se présente sous la forme d'une poudre blanche, inaltérable à l'air. Il perd facilement son acide carbonique par calcination; lorsque celle-ci est faite au contact de l'air, on obtient comme résidu du sesquioxyde, $\text{Mn}^{\text{s}}\text{O}^{\text{s}}$ à 500° ou $\text{Mn}^{\text{s}}\text{O}^{\text{t}}$ à température plus élevée. En présence de l'eau le chlore le convertit en peroxyde, avec dégagement d'acide carbonique :



Carbonate de protoxyde de fer, $\text{CO}^{\text{s}}\text{Fe}$. — Se trouve dans la nature à l'état cristallisé (fer spathique, sidérose), ainsi qu'à l'état amorphe. Les cristaux sont isomorphes avec ceux du carbonate de chaux. On les obtient artificiellement en chauffant en tube scellé, avec de l'eau, un mélange de carbonate de chaux et de chlorure ferreux.

Par double décomposition aqueuse entre un sel ferreux et du carbonate de soude, on obtient un précipité blanc gélatineux de carbonate hydraté, qui s'oxyde rapidement au contact de l'air, en devenant d'abord vert, puis couleur de rouille.

Par calcination à l'abri de l'air, le carbonate ferreux se convertit en oxyde magnétique, en dégageant un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

Carbonate ferrique. — Un carbonate alcalin ajouté à une solution froide d'un sel ferrique (chlorure) donne lieu à un dégagement d'acide carbonique; le précipité couleur de rouille qui se sépare en même temps, retient après lavage des quantités notables d'acide carbonique; il ne doit donc pas être envisagé comme de l'hydrate ferrique, mais comme un hydrocarbonate ferrique.

Le carbonate d'ammoniaque donne dans une solution de chlorure ferrique un précipité offrant la composition $\text{CO}^{\text{s}} . 3\text{Fe}^{\text{s}}\text{O}^{\text{s}} . 8\text{H}^{\text{s}}\text{O}$.

Carbonate de nickel, $\text{CO}^{\text{s}}\text{Ni}$. — Se prépare en chauffant, en tube scellé, à 150° , du chlorure de nickel dissous avec du carbonate de chaux

ou du bicarbonate de soude. Le produit ainsi obtenu se compose de petits cristaux rhomboédriques vert pâle et transparents, inattaquables à froid par l'acide chlorhydrique étendu.

En versant une solution d'azotate de nickel dans un grand excès d'une solution de bicarbonate de soude, on obtient un précipité cristallin formé de prismes obliques, dont la composition répond à la formule $\text{CO}^5\text{Ni} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$.

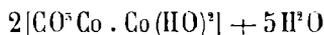
Le carbonate de soude ajouté à froid à une solution d'un sel de nickel donne des précipités gélatineux vert pâle d'hydrocarbonate, dont la composition est variable selon les conditions de l'expérience. On a décrit les carbonates doubles suivants, obtenus par l'action d'un sel de nickel sur les bicarbonates alcalins :

$\text{CO}^5\text{Ni} \cdot \text{CO}^5 \cdot \text{AzH}^3 \cdot \text{H} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. . .	Cristaux vert-pomme ;
$\text{CO}^5\text{Ni} \cdot \text{CO}^5\text{K}^2 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$	Aiguilles vert-pomme ;
$\text{CO}^5\text{Ni} \cdot \text{CO}^5\text{KH} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$	Beaux cristaux verts ;
$\text{CO}^5\text{Ni} \cdot \text{CO}^5\text{Na}^2 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$	Petits rhomboédres vert d'herbe.

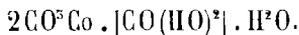
Carbonate de cobalt, CO^5Co . — Il a été obtenu anhydre et en petits rhomboédres, par le procédé qui fournit le carbonate neutre de nickel cristallisé. Comme ce dernier, il est inattaquable par les acides chlorhydrique et nitrique étendus et froids.

L'hydrocarbonate obtenu par double décomposition entre un sel de cobalt dissous et un carbonate alcalin étant mis en digestion à 20°, avec une solution de bicarbonate de soude ou d'ammoniaque, se convertit d'abord en sel double, qui se change en carbonate neutre hydraté, $3\text{CO}^5\text{Co} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{CO}^5\text{Co} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$, selon la température.

L'hydrocarbonate précipité à froid renferme



et après lavage à l'eau bouillante



Bouilli à l'abri de l'air avec une solution de carbonate de soude et séché dans une atmosphère d'hydrogène, il présente la composition $\text{CO}^5\text{Co} \cdot 3[\text{Co}(\text{OH})^2] \cdot \text{H}^2\text{O}$.

On a décrit les carbonates doubles suivants :

$\text{CO}^5\text{Co} \cdot \text{CO}^5\text{KH} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$;
$\text{CO}^5\text{Co} \cdot \text{CO}^5\text{K}^2 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$;
$\text{CO}^5\text{Co} \cdot \text{CO}^5\text{Na}^2 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ et $\text{CO}^5\text{Co} \cdot \text{CO}^5\text{Na}^2 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$;
$\text{CO}^5\text{Co} \cdot \text{CO}^5(\text{AzH}^3)^2 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$;
$\text{CO}^5\text{Co} \cdot \text{CO}^5 \cdot \text{AzH}^3 \cdot \text{H} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$;
$2\text{CO}^5\text{Co} \cdot \text{CO}^5 \cdot (\text{AzH}^3)^2 \cdot 12\text{H}^2\text{O}$.

Carbonate de zinc, CO^2Zn . — Se trouve dans la nature à l'état cristallisé et amorphe (calamine, smithsonite, zinconite). En chauffant à 150° en tube scellé du chlorure de zinc dissous avec du carbonate de chaux ou du bicarbonate de soude, on obtient une poudre cristalline de carbonate neutre anhydre.

L'hydrocarbonate se produit toujours lorsqu'on ajoute une solution d'un carbonate alcalin à une solution de sel de zinc neutre; il se dégage de l'acide carbonique. Par digestion prolongée de cet hydrocarbonate avec une solution de bicarbonate d'ammoniaque, on obtient le carbonate neutre hydraté $2\text{CO}^2\text{Zn} \cdot \text{H}^2\text{O}$.

Les hydrocarbonates obtenus par double décomposition aqueuse ont des compositions qui varient beaucoup avec les conditions de l'expérience. On en a décrit un certain nombre :

$2\text{CO}^2\text{Zn} \cdot \text{Zn}(\text{OH})^2$	Excès de bicarbonate dans une solution de sulfate de zinc,
$\text{CO}^2\text{Zn} \cdot \text{Zn}(\text{OH})^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. .	Sulfate de zinc et sesquicarbonate de soude à froid,
$2\text{CO}^2\text{Zn} \cdot 5[\text{Zn}(\text{OH})^2]$	Action de l'air humide sur le zinc,
$3\text{CO}^2\text{Zn} \cdot 5[\text{Zn}(\text{OH})^2] \cdot \text{H}^2\text{O}$.	Carbonate alcalin et sels de zinc dissous, à froid,
$\text{CO}^2\text{Zn} \cdot 2[\text{Zn}(\text{OH})^2] \cdot \text{H}^2\text{O}$.	Hydrocarbonate naturel,
$\text{CO}^2\text{Zn} \cdot 3\text{ZnO} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$	Carbonate de soude et sulfate de zinc tétrabasique,
$\text{CO}^2\text{Zn} \cdot 7\text{ZnO} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$	Carbonate de soude et sulfate octobasique.

Carbonates doubles, $3\text{CO}^2\text{Zn} \cdot 2\text{CO}^2\text{K}^2 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$,
— $8\text{CO}^2\text{Zn} \cdot 3\text{CO}^2\text{Na}^2 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$.

Carbonate de cadmium, CO^2Cd . — Précipité blanc, insoluble dans l'eau et le carbonate d'ammoniaque, obtenu avec les carbonates alcalins et les sels de cadmium.

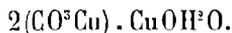
Carbonate cuivreux. — Ne paraît pas exister, ou tout au moins n'a pas encore été obtenu sous une forme certaine et bien définie.

Carbonate cuivrique. — 1° CO^2Cu . — N'a pas été obtenu artificiellement. Le minéral connu sous le nom de *mysorine* est envisagé comme du carbonate neutre; d'autres savants le considèrent comme étant de la malachite impure.

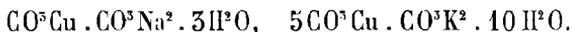
2° $\text{CO}^2\text{Cu} \cdot \text{CuO}$. — La malachite possède la composition précédente, plus 1 molécule d'eau, $\text{CO}^2\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}^2\text{O}$.

Le précipité bleuâtre formé par un carbonate alcalin dans une solution d'un sel cuivrique renferme $\text{CO}^2\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. Ce précipité, chauffé au sein du liquide où il s'est formé, perd 1 molécule d'eau, verdit et prend la composition de la malachite. Celle-ci, ainsi que l'hydrocarbonate $\text{CO}^2\text{Cu} \cdot \text{CuO} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, sont décomposés de 200 à 220° avec élimination d'acide carbonique; il reste de l'oxyde cuivrique qui retient de l'eau. Par digestion à 50° , avec une solution de carbonate de soude, l'hydrocarbonate précipité et la malachite sont convertis en carbonates plus basiques : $\text{CO}^2\text{Cu} \cdot 5\text{CuO}$ et $\text{CO}^2\text{Cu} \cdot 7\text{CuO} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$.

3° L'*azurite* naturelle ou *bleu de montagne* contient

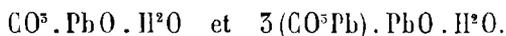


4° Par l'action des bicarbonates alcalins en excès sur les solutions cuivriques, on a obtenu des carbonates doubles cristallisés,



Carbonate de plomb, CO^3Pb . — Se trouve dans la nature (*cérusite* ou plomb carbonaté). Se forme par précipitation d'un sel de plomb par un carbonate alcalin. Poudre blanche, insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique. Se décompose facilement par la chaleur en laissant un résidu de litharge.

Le plomb, exposé au contact de l'air humide et chargé d'acide carbonique, absorbe de l'oxygène et se convertit en hydrocarbonates :



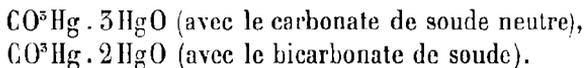
La céruse de l'industrie est également un hydrocarbonate, de composition variable. Les précipités obtenus avec le carbonate de soude et le nitrate de plomb contiennent généralement plus ou moins d'hydrate de plomb associé au carbonate neutre. Un excès de carbonate de soude, une élévation de température, la dilution tendent à augmenter ce rapport entre l'hydrate de plomb et le carbonate neutre, rapport qui peut varier de $1/2$ à $1/6$ suivant les cas.

La *phosgénite* représente une combinaison de carbonate de plomb et de chlorure du même métal $\text{CO}^3\text{Pb} \cdot \text{PbCl}^2$. On l'obtient par ébullition avec l'eau d'un mélange de chlorure de plomb et de carbonate de soude. C'est une poudre blanche, insoluble et lourde.

Carbonate d'argent, CO^3Ag^2 . — Précipité blanc, altérable à la lumière et facilement décomposable par la chaleur. Par ébullition avec un excès de carbonate de soude dissous, il se convertit en carbonate basique, $\text{CO}^3\text{Ag}^2 \cdot 2\text{Ag}^2\text{O}$.

Carbonate mercureux, $\text{CO}^3(\text{Hg}^2)$. — Précipité blanc-jaunâtre, facilement décomposable par la chaleur [$\text{CO}^3(\text{Hg}^2) = \text{CO}^2 + \text{Hg} + \text{HgO}$]. Se prépare en versant lentement le nitrate mercureux dans une solution de bicarbonate alcalin.

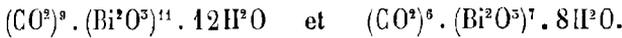
Carbonate mercurique. — En ajoutant un sel mercurique à un excès de carbonate alcalin dissous, on obtient un précipité rouge-brun :



Le carbonate mercurique neutre, CO^3Hg , n'est pas connu.

Carbonate de bismuth. — Par précipitation, on obtient un sel basique, $(CO^2)^2Bi^2 \cdot 2Bi^2O^2$, facilement décomposable par la chaleur : $(CO^2)^2Bi^2 \cdot 2Bi^2O^2 = 3CO^2 + 2Bi^2O^2$.

L'hydrocarbonate naturel offre la composition :



Données thermiques concernant la formation des carbonates.

Chaleur de dissolution de l'anhydride carbonique :

	Calories.
$CO^2 \cdot Aq$	+ 5,882.

Chaleurs de neutralisation de l'acide carbonique :

	Calories.
$CO^2 \cdot 2(NaOH)Aq$	+ 26,066
$CO^2Aq \cdot 2(NaOH)Aq$	+ 20,184
$CO^2NaHAq \cdot NaOHAq$	+ 9,168
$CO^2Aq \cdot NaOHAq$	+ 11,016
$CO^2Na^2Aq + CO^2Aq$	+ 1,848
$CO^2Na^2Aq \cdot 2(NaOH)Aq$	+ 0,408
$1/2 CO^2Aq \cdot 2(NaOH)Aq$	+ 10,296

On a donc :

	Calories.
$2(NaOH)Aq + 1/2 CO^2Aq$	10,296
— + CO^2Aq	20,184
— + $2(CO^2)Aq$	22,032
$CO^2Aq + NaOHAq$	11,016
— + $2(NaOH)Aq$	20,184
— + $4(NaOH)Aq$	20,392

Il résulte de ces tableaux : 1° que la chaleur de neutralisation de 2 molécules d'hydrate de soude dissous, par l'acide carbonique dissous, croît proportionnellement avec la dose d'acide jusqu'à ce que celle-ci ait atteint la valeur de 1 molécule; elle est alors égale à 20,184. L'addition d'une seconde molécule d'acide carbonique ne l'augmente plus que d'une quantité très faible (9 pour 100).

2° Que la chaleur de neutralisation de 1 molécule, CO^2 , d'acide carbonique dissous, par l'hydrate de soude dissous, augmente proportionnellement à la dose d'alcali jusqu'à concurrence de 2 molécules.

Une suraddition de 2 nouvelles molécules de soude n'augmente plus le résultat que de 2 pour 100.

L'acide carbonique se comporte donc nettement au point de vue thermique comme un acide bibasique, tels que l'acide sulfureux et l'acide sélénieux. La grandeur du phénomène thermique le rapproche de l'acide borique ($Bo^2O^3Aq \cdot 2(NaOH)Aq = 20,010$ calories).

SILICATES.

Diverses tentatives ont été faites pour ramener les nombreux silicates obtenus artificiellement, et surtout ceux qui se rencontrent dans la nature, à des types rationnels, à des formules moléculaires fondées sur la notion de la tétratomicité de silicium, et se rattachant à l'acide orthosilicique, $\text{Si}(\text{OH})_4$, ou à des anhydrides plus ou moins compliqués, tels que $\text{SiO}(\text{OH})^2$ ou $\text{SiO}^2 \cdot \text{H}^2\text{O} = \text{Si}(\text{OH})^4 - \text{H}^2\text{O}$, et $\text{Si}^2\text{O}^7\text{H}^8$ ou $2[\text{Si}(\text{OH})^4] - \text{H}^2\text{O} = \text{Si}^2\text{O}(\text{OH})^6$, etc.

Ces tentatives, tout intéressantes qu'elles soient, n'ont pas donné jusqu'à présent de résultats absolument satisfaisants.

Pour éviter d'entrer trop loin dans le domaine de l'hypothèse, nous nous contenterons d'indiquer le rapport entre l'anhydride silicique, SiO^2 , et les oxydes combinés $[\text{M}^2\text{O}, \text{M}_n\text{O}, (\text{M}^2)_{x_1}\text{O}^3]$, en mettant l'eau à part dans le cas des silicates hydratés. Cette eau peut jouer dans la molécule le rôle d'eau de cristallisation ou celui d'eau de constitution. Comme il n'est pas toujours aisé de décider quelle est la part qui lui revient d'un côté ou de l'autre, il est préférable de ne rien préjuger à cet égard.

Nous prendrons comme type simple celui qui répond à la formule des carbonates neutres, c'est-à-dire $\text{SiO}^2 \cdot \text{M}^2\text{O}$ ou $\text{SiO}^2 \cdot \text{M}_n\text{O}$ ou $3(\text{SiO}^2) \cdot (\text{M}^2)_{x_1}\text{O}^3$, suivant l'atomicité du métal. Les silicates basiques seront ceux qui pour SiO^2 contiendront plus de base que ne l'indiquent les formules précédentes, dans lesquelles le rapport de l'oxygène de la base à celui de l'anhydride silicique est égal à 1 : 2. Les silicates acides offriront au contraire un rapport plus petit, 1 : 4, 1 : 6, etc.

Les silicates alcalins sont seuls solubles, les silicates alcalino-terreux, terreux et métalliques sont généralement insolubles. Suivant leur composition, ils sont plus ou moins facilement attaquables par les acides. L'acide fluorhydrique les décompose tous en réagissant sur la silice, qu'il convertit en fluorure de silicium, les bases passant alors elles-mêmes à l'état de fluorures.

Beaucoup de silicates naturels, ceux notamment qui sont hydratés ou qui ne contiennent pas une trop forte proportion de silice, sont décomposés par l'acide chlorhydrique aqueux, l'acide azotique, ou l'acide sulfurique étendu, surtout lorsqu'on les a réduits en poudre. Dans certains cas l'acide sulfurique n'agit que sous pression à des températures comprises entre 200 et 250°. La calcination ou la fusion diminue dans certains cas la tendance à la désagrégation sous l'influence des acides, à moins qu'on ne fasse intervenir pendant la calcination un hydrate ou un carbonate alcalin ou alcalino-terreux. On a très souvent recours à ce pro

cédé, dans les opérations analytiques, pour amener les minéraux sous une forme soluble dans les acides.

Silicates de soude. — La silice fondue, même avec un excès de carbonate de soude, dégage 1 molécule d'acide carbonique pour 1 molécule de silice anhydre. On a donc



L'orthosilicate $\text{SiO}^2 \cdot 2\text{Na}^2\text{O}$ ne paraît pas exister.

Le silicate neutre, $\text{SiO}^2 \cdot \text{Na}^2\text{O}$, peut cristalliser avec plusieurs proportions d'eau.

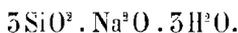
L'hydrate à 5 molécules d'eau, $\text{SiO}^2 \cdot \text{Na}^2\text{O} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$, forme des prismes clinorhombiques limpides, fusibles dans leur eau de cristallisation, qui s'élimine facilement. Il a été obtenu en traitant par l'eau un dépôt formé dans la soude brute fondue. La solution de ce dépôt, amenée par concentration à 37° Baumé, a donné les cristaux à 5 molécules.

En dissolvant 1 molécule de silice dans une lessive de soude caustique contenant 2 molécules d'hydrate de soude, on obtient des cristaux qui renferment tantôt 6, tantôt 9 molécules d'eau. Les premiers sont des prismes tricliniques, les seconds des prismes quadratiques terminés par des pyramides quadrangulaires.

Le produit de la fusion de 23 parties de silice avec 54 parties de carbonate de soude, repris par l'eau, a donné une solution qui, concentrée dans le vide, a déposé des cristaux à 7 molécules d'eau.

Enfin on a aussi signalé l'existence d'un hydrate à 8 molécules d'eau $\text{SiO}^2 \cdot \text{Na}^2\text{O} \cdot 8\text{H}^2\text{O}$, obtenu dans diverses circonstances, notamment en dissolvant la silice dans une lessive de soude, concentrant à l'abri de l'air et faisant refroidir à — 22°. Il se sépare une masse cristalline que l'on fait recristalliser dans l'eau. Les cristaux appartiennent au système clinorhombique.

L'addition d'alcool à une solution de soude caustique saturée de silice à la température de l'ébullition donne naissance à un précipité abondant, répondant, après lavage à l'alcool, à la formule



Ce trisilicate perd 1 molécule d'eau à 100°, et les deux autres au rouge seulement.

Une solution bouillante et concentrée de soude caustique étant saturée d'hydrate de silice laisse, après dessiccation à 117°, une masse vitreuse et transparente, qui attire l'humidité, mais ne se dissout que lentement dans l'eau; elle a une composition répondant à la formule $4\text{SiO}^2 \cdot \text{Na}^2\text{O} \cdot 12\text{H}^2\text{O}$.

On a encore signalé d'autres silicates acides, tel que



qui se sépare par refroidissement d'une solution de silice hydratée dans une dissolution bouillante et saturée de carbonate de soude.

1 molécule de soude et 9 molécules de silice donnent encore un mélange fusible au fourneau à vent.

Silicates de potasse. — 1° $\text{SiO}^2 \cdot \text{K}^2\text{O}$. — Il s'obtient par calcination à température élevée d'un mélange de 1 molécule (SiO^2) de silice anhydre et de 1 molécule de carbonate de potassium; dans ce cas on obtient une masse vitreuse, hygroscopique et lentement soluble dans l'eau. On peut aussi dissoudre l'hydrate silicique dans une lessive de potasse caustique, jusqu'à refus. La liqueur des cailloux, ou solution de silicate neutre, possède une réaction alcaline. Les acides et même l'acide carbonique la décomposent en déplaçant de l'hydrate silicique.

Si à une solution d'hydrate silicique dans un excès de potasse bouillante on ajoute, après refroidissement de la liqueur, la moitié de son volume d'alcool, il se sépare une couche sirupeuse, insoluble dans l'alcool et formée du sel acide $2\text{SiO}^2 \cdot \text{K}^2\text{O}$ (disilicate). On purifie celui-ci en dissolvant à nouveau dans l'eau, et reprécipitant par l'alcool. Après 24 heures de repos, le dépôt est séché à l'abri de l'acide carbonique.

Par calcination au rouge vif d'un mélange de 15 parties de quartz pulvérisé avec 10 parties de carbonate de potasse et 1 partie de charbon, on obtient une masse en partie vitrifiée, dure et poreuse, qui finit par se dissoudre entièrement dans l'eau (verre soluble de Fuchs). La solution peut être concentrée à consistance sirupeuse et même desséchée. Dans cet état elle retient 12 pour 100 d'eau. La silice et la potasse anhydre s'y trouvent dans le rapport de 4SiO^2 pour K^2O . Les carbonates alcalins, les chlorures et surtout le sel ammoniac séparent de la silice du tétrasilicate dissous. L'alcool enlève une certaine quantité d'alcali au tétrasilicate, qu'il précipite de ses solutions aqueuses. Le précipité lavé à l'alcool contient alors $8\text{SiO}^2 \cdot \text{K}^2\text{O}$.

Les sels alcalino-terreux, terreux et métalliques donnent avec la solution du verre soluble de volumineux précipités.

En général, d'après Flükicher, les solutions des silicates alcalins donnent avec les sels de potasse, de soude, d'ammoniaque et de lithine des précipités de silice. L'ammoniaque et certaines matières organiques (phénol, chloral hydraté, albumine, gélatine) se comportent de même. Suivant Heintz, ces précipités seraient surtout formés de silicates acides.

Silicates de chaux. — La wollastonite, $3\text{SiO}^2 \cdot \text{CaO}$, et l'ædelforsite, $3\text{SiO}^2 \cdot 2\text{CaO}$, sont uniquement constituées par de la chaux et de la

silicé. Un grand nombre d'autres minéraux résultent de l'association du silicate de chaux avec divers silicates (voir *Silicates doubles ou multiples*).

Une solution étendue de chlorure de calcium donne avec une solution de silicate de soude un précipité gélatineux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique et fusible à température élevée. On obtient ce même sel en calcinant un mélange en proportions convenables de silice et de chaux vive.

Une solution de trisilicate de potasse, $3\text{SiO}^2 \cdot \text{K}^2\text{O}$, donne avec le chlorure de calcium un précipité, qui, séché à 100° , renferme



Le précipité, d'abord gélatineux, prend au bout d'un certain temps une apparence cristalline.

Silicates de baryte. — Le précipité qu'on obtient avec une solution étendue de chlorure de baryum et un silicate alcalin est floconneux, amorphe, un peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré. Séché à 100° , il renferme $\text{SiO}^2 \cdot \text{BaO} \cdot \text{Aq}$.

Silicates de strontiane. — Se préparent comme les sels de baryum. La silice fondue avec son poids de strontiane fournit un verre jaunâtre.

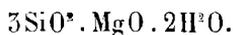
Silicates de magnésie. — Le silicate de magnésie constitue, seul ou associé à d'autres silicates, un grand nombre de minéraux, tels que l'augite et la hornblende, dont la composition est représentée par la formule $\text{SiO}^2 \cdot \text{RO}$ [$\text{RO} = \text{MgO}, \text{CaO}, \text{FeO}, \text{MnO}$].

L'asbeste et l'amiante sont également formés en grande partie par du silicate de magnésie.

Il en est de même du talc $7\text{SiO}^2 \cdot 6\text{MgO}$, de l'écume de mer $5\text{SiO}^2 \cdot 2\text{MgO} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, de la serpentine $2\text{SiO}^2 \cdot 3\text{MgO} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, de l'ébénite $5\text{SiO}^2 \cdot 4\text{MgO}$ ou $3\text{SiO}^2 \cdot 2\text{MgO}$.

On obtient artificiellement des silicates de magnésie en chauffant à une température élevée, en présence de l'acide borique, un mélange de magnésie et de silice.

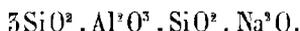
Le précipité gélatineux que l'on obtient en mélangeant des solutions de sulfate de magnésie et de silicate de potasse renferme



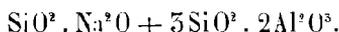
Silicates d'alumine. — Le silicate neutre de soude versé dans un excès d'une solution chaude et étendue de sulfate d'alumine donne un précipité qui renferme, après dessiccation complète, $3\text{SiO}^2 \cdot \text{Al}^2\text{O}^3$.

En versant, au contraire, le sulfate d'alumine dans un excès d'une

solution de silicate neutre, on obtient un silicate double,



Une solution bouillante de silicate de soude, additionnée de soude caustique, commence par dissoudre l'hydrate d'alumine; au bout d'un certain temps, il se sépare une poudre blanche et dense d'un sel double, dont la composition est représentée par la formule



Ce sel double, ou un composé analogue, se forme par double décomposition entre un silicate alcalin et un aluminate alcalin dissous.

Les silicates d'alumine naturels hydratés étant traités par une solution concentrée de soude caustique, jusqu'à formation d'un liquide sirupeux épais, laissent, lorsqu'on reprend la masse par l'eau, un silicate double de formule $\text{SiO}^2 \cdot \text{Na}^2\text{O} + 2\text{SiO}^2 \cdot \text{Al}^2\text{O}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$.

En dirigeant un courant d'acide carbonique dans une lessive de soude brute, M. Scheurer-Kestner a obtenu un précipité pulvérulent contenant $3\text{SiO}^2 \cdot 2\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$.

Silicates naturels d'alumine. — Un grand nombre de minéraux sont formés par l'association de silicates d'alumine avec d'autres silicates.

Les argiles ou silicates d'alumine hydratés, qui se sont formés par décomposition lente, sous l'influence de l'atmosphère, des silicates doubles d'alumine et d'alcalis ou de terres alcalines, répondent soit à la formule $2\text{SiO}^2 \cdot \text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, soit à la formule $3\text{SiO}^2 \cdot 2\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$.

Silicates de glucine. — On trouve dans la nature un minéral rose, la phénacite, qui renferme $\text{SiO}^2 \cdot 2\text{GlO}$. Le béryl ou émeraude est un silicate double d'alumine et de glucine, $3(\text{SiO}^2 \cdot \text{GlO}) \cdot 3\text{SiO}^2 \cdot \text{Al}^2\text{O}^3$.

Silicates de zircone. — Les zircons et l'hyacinthe répondent à la formule $\text{SiO}^2 \cdot \text{ZrO}^2$.

Les silicates simples de manganèse, de fer (ferreux et ferrique), de cobalt, de nickel et de la plupart des métaux proprement dits ne présentent aucun intérêt.

Silicate de zinc. — La willemite naturelle représente un silicate basique, $\text{SiO}^2 \cdot 2\text{ZnO}$. Ce minéral a été reproduit artificiellement et cristallisé par l'action à chaud du fluorure de silicium sur l'oxyde de zinc. Le fluorure de zinc résultant de la réaction est volatilisé, tandis que le silicate reste sous forme de prismes hexagonaux, incolores et transparents, attaquables par l'acide chlorhydrique. Le même silicate se forme lorsqu'on calcine un mélange de fluorure de zinc et de silice.

La calamine siliceuse représente un hydrate de ce même silicate.

Silicates de cuivre. — La diopside est un silicate de cuivre hydraté, de composition correspondant à la formule $\text{SiO}^2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}^2\text{O}$.

La malachite siliceuse offre la même composition, sauf pour l'eau, qui y entre dans une proportion double.

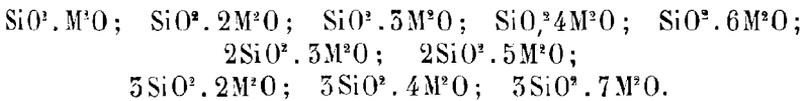
Une solution de silicate de potasse produit dans celle du sulfate de cuivre un précipité bleu-verdâtre, soluble en bleu foncé dans une lessive de potasse caustique; l'ébullition ne modifie pas la couleur de la liqueur obtenue.

Silicates de plomb. — La silice peut s'unir par voie sèche à l'oxyde de plomb, en diverses proportions, pour donner des silicates fusibles en masses vitreuses, colorées en jaune ou en rouge-brun. La fusibilité est d'autant plus grande que la proportion d'oxyde de plomb est plus forte. Avec un excès de silice le produit est incolore.

La fluosilicate de plomb, digéré avec de l'ammoniaque caustique, se convertit en silicate $\text{SiO}^2 \cdot \text{PbO}$.

Silicates naturels. — La majeure partie des silicates naturels renferme plusieurs oxydes métalliques unis simultanément à l'acide silicique. Dans un même minéral, les bases ou oxydes peuvent appartenir aux divers types M_r^2O , M_nO , $(\text{M}^2)_{vi}\text{O}^2$. Les formules auxquelles on est conduit pour interpréter les résultats de l'analyse, sont alors souvent très complexes. Il est possible de rattacher les nombreux silicates naturels à un petit nombre de types, en substituant aux oxydes des métaux polyvalents, c'est-à-dire aux oxydes M_nO et $(\text{M}^2)_{vi}\text{O}^2$, des quantités équivalentes d'oxydes à métal monovalent du type M_r^2O et en divisant la formule ainsi modifiée par le plus grand diviseur entier. Cette méthode revient à peu près à établir, comme le font les minéralogistes, le rapport entre l'oxygène de l'acide silicique et l'oxygène des bases.

Les principaux types de formules résultant de cette simplification sont, en représentant par M 1 atome de métal monovalent ou 1/2 atome d'un métal bivalent, ou encore 1/3 atome d'un métal trivalent :



Au premier type $\text{SiO}^2 \cdot \text{M}^2\text{O}$ se rattachent :

La wollastonite $\left(\text{M} = \frac{\text{Ca}}{2}\right)$;

L'eustatite $\left(\text{M} = \frac{\text{Mg}}{2}\right)$;

Les pyroxènes $\left(\text{M} = \frac{\text{Ca} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Fe}}{2}\right)$;

La rhodonite $\left(\text{M} = \frac{\text{Mn}}{2}\right)$;

Les amphiboles $\left(\text{M} = \frac{\text{Ca} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Fe}}{2}\right)$;

L'anthophyllite $\left(\text{M} = \frac{\text{Mg} \cdot \text{Fe}}{2}\right)$;

Le pollux $\left(\text{M} = \text{Cs et } \frac{\text{Al}}{3}\right)$;

L'andésine $\left(\text{M} = \text{Na}, \frac{\text{Ca}}{2}, \frac{\text{Al}}{3}\right)$;

Le tale $\left(M = H, \frac{Mg}{2} \right);$	Le dipyre $\left(M = Na, \frac{Ca}{2}, \frac{Al}{3} \right);$
La pectolithe $\left(M = Na, \frac{Ca}{2} \right);$	L'achmite $\left(M = Na, \frac{Fe}{3} \right);$
La biévrîte $\left(M = H, \frac{Ca}{2}, \frac{Fe}{2}, \frac{Fe}{3} \right);$	La habingtonite $\left(M = \frac{Ca}{2}, \frac{Fe}{2}, \frac{Fe}{3} \right).$

Au second type $SiO^2 \cdot 2(M^2O)$ se rattachent :

L'anorthite $\left(M = \frac{Ca}{2}, \frac{Al}{3} \right);$	La laumonite $\left(M = H, \frac{Ca}{2}, \frac{Al}{3} \right);$
La couzeranite $\left(M = \frac{Mn}{2}, \frac{Al}{3} \right);$	Le péricot $\left(M = \frac{Mg}{2} \right);$
L'allanite $\left(M = \frac{Ca}{2}, \frac{Al}{3}, \frac{Ce}{2}, \frac{Fe}{2} \right);$	La fayalite $\left(M = \frac{Fe}{2} \right);$
Le grenat $\left(M = \frac{Ca}{2}, \frac{Mg}{2}, \frac{Fe}{2}, \frac{Mn}{2}, \frac{Al}{3}, \frac{Fe}{3}, \frac{Cr}{3} \right);$	La monticellite $\left(M = \frac{Ca}{2}, \frac{Mg}{2}, \frac{Fe}{2} \right);$
La sarcolite $\left(M = \frac{Ca}{2}, \frac{Al}{3} \right);$	La taphroïte $\left(M = \frac{Mn}{2}, \frac{Mg}{2}, \frac{Zn}{2}, \frac{Fe}{2}, \frac{Ca}{2} \right);$
L'idocrase $\left(M = \frac{Ca}{2}, \frac{Fe}{2}, \frac{Mg}{2}, \frac{Al}{3}, \frac{Fe}{3} \right);$	La knebellite $\left(M = \frac{Mn}{2}, \frac{Fe}{2} \right);$
Les micas $\left(M = K, \frac{Mg}{2}, \frac{Al}{3} \right);$	La willemite $\left(M = \frac{Zn}{2} \right);$
Lahumboldtite $\left(M = \frac{Ca}{2}, \frac{Mg}{2}, Na, K, \frac{Al}{3}, \frac{Fe}{3} \right);$	La phénacite $\left(M = \frac{Gl}{2} \right);$
Le mésotype $\left(M = Na, H, \frac{Al}{3} \right);$	La diophtase $\left(M = H, \frac{Cu}{2} \right).$
La prehnite $\left(M = H, \frac{Ca}{2}, \frac{Al}{3} \right);$	

Au troisième type $SiO^2 \cdot 3(M^2O)$ correspondent :

L'euclase $\left(M = H, \frac{Gl}{2}, \frac{Al}{3} \right);$	La serpentine $\left(M = H, \frac{Mg}{2} \right);$
La calamine $\left(M = H, \frac{Zn}{2} \right).$	

Au quatrième type $SiO^2 \cdot 4(M^2O)$ correspond :

La carpholite supposée anhydre $\left(M = \frac{Fe}{2}, \frac{Mn}{2}, \frac{Al}{3} \right).$

Au cinquième type $SiO^2 \cdot 6(M^2O)$ correspond :

La carpholite hydratée $\left(M = H, \frac{Fe}{2}, \frac{Mn}{2}, \frac{Al}{3} \right).$
--

Au type $2SiO^2 \cdot 3(M^2O)$ répondent :

La meionite $\left(M = K, Na, \frac{Ca}{2}, \frac{Mg}{2}, \frac{Al}{3} \right);$	Le kaolin anhydre $\left(M = \frac{Al}{3} \right);$
La wernerite $\left(M = \frac{Ca}{2}, \frac{Mg}{2}, Na, K, \frac{Al}{3} \right);$	L'émeraude $\left(M = \frac{Gl}{2}, \frac{Al}{3} \right);$
L'okénite $\left(M = H, \frac{Ca}{2} \right);$	L'analcime $\left(M = Na, H, \frac{Al}{3} \right)$

Au type $5\text{SiO}^2 \cdot 5(\text{M}^2\text{O})$ correspondent :

Le kaolin hydraté $\left(\text{M} = \text{H}, \frac{\text{Al}}{3}\right)$; La chabasie $\left(\text{M} = \text{H}, \frac{\text{Ca}}{2}, \frac{\text{Al}}{3}\right)$.

Au type $5\text{SiO}^2 \cdot 2(\text{M}^2\text{O})$ correspondent :

L'orthose $\left(\text{M} = \text{K}, \frac{\text{Al}}{3}\right)$ et l'albite $\left(\text{M} = \text{Na}, \frac{\text{Al}}{3}\right)$.

Au type $3\text{SiO}^2 \cdot 4(\text{M}^2\text{O})$ correspond :

La scolexérose $\left(\text{M} = \frac{\text{Ca}}{2}, \frac{\text{Al}}{2}\right)$.

Enfin le type $3\text{SiO}^2 \cdot 7(\text{M}^2\text{O})$ est représenté par

L'épidote et la zoïlite $\left(\text{M} = \frac{\text{Ca}}{2}, \frac{\text{As}}{3}, \text{H}\right)$.

ACIDES SILICOTUNGSTIQUES ET SILICOTUNGSTATES.

On doit à Marignac la découverte des composés silicotungstiques résultant de l'association de l'acide silicique à l'acide tungstique, association qui donne naissance à des acides silicotungstiques assez énergiques.

Lorsqu'on fait bouillir avec de la silice gélatineuse la dissolution d'un tungstate acide (paratungstate) de potasse ou de soude, il se dissout une certaine quantité de silice et la liqueur prend une réaction alcaline, d'acide qu'elle était auparavant. Elle contient alors un acide complexe dans lequel 1 molécule d'acide silicique est combinée à 12 molécules d'acide tungstique. Cet acide, auquel Marignac assigne le nom d'acide *silicotungstique*, est énergique, d'une grande stabilité, facile à extraire de ses sels; il cristallise en magnifiques cristaux hydratés.

Dans les mêmes conditions, le tungstate acide d'ammoniaque donne naissance à un autre acide, dans lequel 1 molécule de silice est combinée à 10 molécules d'acide tungstique (acide silicodécitungstique). Ce second acide se laisse difficilement extraire de ses sels à l'état de pureté; il forme un hydrate incristallisable, qui se dessèche en une masse vitreuse, cassante, très déliquescence. Les sels sont très solubles, cristallisent difficilement et sont peu stables.

La dissolution de l'acide silicodécitungstique ne peut être soumise à une ébullition prolongée ou évaporée à l'aide de la chaleur sans qu'il y ait décomposition. Une très petite quantité de silice se sépare à l'état gélatineux, et l'on obtient un nouvel acide dans lequel la silice

et l'acide tungstique se retrouvent exactement dans les mêmes proportions que dans l'acide silicotungstique, mais qui diffère néanmoins de ce dernier sous tous les rapports. C'est l'acide auquel Marignac assigne le nom d'acide *tungstosilicique*. Il forme un hydrate très soluble et même faiblement déliquescant, mais dont on peut cependant obtenir des cristaux très volumineux, parfaitement déterminés, et qui n'ont aucune analogie avec les deux hydrates de l'acide silicotungstique. Il forme une série de sels isomères avec les silicotungstates, mais en différant par les formes cristallines et par les proportions d'eau de cristallisation. Ils sont en général plus solubles que les silicotungstates, qui le sont déjà à un haut degré, mais moins que les silicodécitungstates.

Ces trois acides paraissent devoir être considérés comme octobasiques; ils tendent le plus habituellement à former des sels à 4 ou à 8 équivalents de base, les premiers étant ceux qui cristallisent en général le plus facilement. Les sels à 4 équivalents de base donnent à la teinture de tournesol une couleur très faiblement violacée; la moindre goutte d'une liqueur alcaline étendue (ammoniacque ou eau de chaux) rétablit instantanément la couleur bleue, mais presque aussitôt la teinte violacée reparait. Le même phénomène se reproduit à chaque nouvelle addition de base, et continue encore après que la proportion totale des bases dépasse 3 équivalents; seulement, à la fin, la réapparition de la teinte violacée ne se manifeste plus qu'au bout d'un certain temps, de sorte que l'on ne parvient pas à fixer une limite exacte à cette réaction. Il est probable que le terme de la neutralité correspond aux sels à 8 équivalents de base, et qu'une plus grande quantité de base les décompose en régénérant des tungstates, qui sont encore loin d'atteindre l'état neutre.

L'acide silicotungstique, séché entre 250 et 350°, ne retient que 2 molécules d'eau, bien qu'il n'ait subi à cette température aucune altération. Ce fait pourrait faire supposer que les sels normaux sont quadribasiques, et que les sels à 8 équivalents de base représentent des sels basiques. Mais, d'autre part, une dissolution de silicotungstates, quadripotassique ou quadrisodique, décompose très facilement les carbonates alcalins.

L'analyse des silicotungstates présente quelque difficulté. On ne peut la faire ni par l'acide chlorhydrique, qui ne les décompose en aucune façon, ni par l'acide sulfurique, qui ne les décompose que très incomplètement, même à une température élevée.

On y arrive le mieux par la méthode suivie par Berzelius dans l'analyse des tungstates. On précipite la solution du silicotungstate par le nitrate mercurieux. Lorsque la précipitation est complète, on porte à l'ébullition et l'on ajoute de l'ammoniacque jusqu'à ce que le précipité

noircisse. On continue l'ébullition tant qu'il se dégage de l'ammoniaque, après quoi l'on ajoute encore quelques gouttes de nitrate de mercure. Le précipité se lave facilement et, après forte calcination, il donne le poids total des acides silicique et tungstique. La liqueur filtrée renferme la base avec très peu d'azotate de mercure. Suivant sa nature, on la pèse directement ou à l'état de sulfate, après évaporation à siccité et calcination avec ou sans acide sulfurique.

Cette méthode réussit très bien pour l'analyse des silicotungstates : la précipitation de l'acide silicotungstique est absolue ; il ne reste aucune trace d'acide tungstique avec la base. Il n'en est pas tout à fait de même avec les silicodécitungstates et les tungstosilicates. Dans ce cas, s'il s'agit d'un sel alcalin, on transforme la base en sulfate, on reprend par l'eau, on évapore à siccité avec un peu d'acide chlorhydrique et on reprend par l'eau. Pour les autres bases, on fait fondre le résidu avec du carbonate de soude, on traite par l'eau, et on recherche l'acide tungstique dans la liqueur alcaline ou dans la base insoluble, en traitant l'une et l'autre par l'acide chlorhydrique, évaporant et reprenant par l'eau.

Pour déterminer le rapport entre l'acide silicique et l'acide tungstique dans le produit obtenu par calcination du précipité mercurieux, on fond le mélange des deux anhydrides avec 3 fois son poids de bisulfate de potasse, en maintenant la masse fondue au rouge jusqu'à disparition de toute trace de flocons. On reprend par l'eau, qui dissout du sulfate de potasse. Il reste un résidu blanc, presque insoluble, de tungstate très acide, que l'on traite, après deux ou trois lavages par décantation, par du carbonate d'ammoniaque qui dissout l'acide tungstique et laisse l'acide silicique.

L'eau est déterminée par les pertes successives qu'éprouve le sel par dessiccation à 100°, puis par calcination. Celle-ci laisse un mélange d'anhydrides tungstique et silicique.

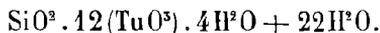
Acide silicotungstique, $\text{SiO}_2 \cdot 12(\text{TuO}^2) \cdot 4\text{H}^2\text{O} + 29\text{H}^2\text{O}$. — L'acide silicotungstique se prépare aisément pur en opérant de la façon suivante : On verse une dissolution de nitrate mercurieux dans une solution bouillante de silicotungstate de potasse ou de soude. On précipite ainsi le silicotungstate mercurieux, qui est complètement insoluble dans l'eau et très peu soluble dans l'acide azotique étendu.

Le précipité volumineux se lave facilement. On le décompose ensuite par l'acide chlorhydrique. Lorsque l'on ajoute une quantité suffisante de ce dernier, le précipité se rassemble et la liqueur s'éclaircit. On filtre, on lave le calomel formé et l'on enlève les traces de mercure que peut retenir la solution au moyen de l'hydrogène sulfuré, qu'il ne faut pas employer en excès afin d'éviter la réduction partielle de l'acide

tungstique et la formation d'oxyde bleu. Si toutefois cet accident se produisait, il n'y aurait pas inconvénient sérieux, l'oxyde bleu se réoxydant pendant la concentration du liquide. Après filtration et élimination du sulfure de mercure, on évapore à siccité pour chasser l'excès d'acide chlorhydrique que l'on a pu ajouter, et on redissout le résidu dans l'eau. La solution est abandonnée à l'évaporation spontanée, et fournit jusqu'au bout des cristaux très purs. Ces cristaux sont incolores ou légèrement jaunâtres, très beaux, volumineux et brillants. Leur forme est celle d'un octaèdre à base carrée très voisin de l'octaèdre régulier, offrant quelquefois deux bases perpendiculaires à l'axe. Ils s'effleurissent assez rapidement au contact de l'air et perdent 25 molécules d'eau à 100°. A 56° ils commencent par fondre dans leur eau de cristallisation; la fusion est complète à 53°. Entre ces deux températures, il se produit une sorte de liquation due à la séparation d'un autre hydrate cristallisé, dont nous parlerons un peu plus loin.

L'acide silicotungstique séché à 100° perd encore 6 molécules d'eau entre 150 et 220°. Les deux dernières molécules d'eau ne sont éliminées qu'au-dessus de 350°. L'intégrité de l'acide silicotungstique se maintient tant qu'on n'a pas chassé ces deux dernières molécules, c'est-à-dire au-dessous de 350°. Le résidu est intégralement soluble et reproduit les cristaux primitifs; mais en perdant les deux dernières molécules le produit se colore en jaune orangé à chaud et en jaune pâle à froid et devient insoluble dans l'eau. On peut alors l'envisager comme un mélange d'acide silicique et d'acide tungstique.

On obtient un second hydrate cristallisé de l'acide silicotungstique en fondant une masse un peu considérable du premier hydrate dans son eau de cristallisation, laissant refroidir lentement et décantant lorsqu'une partie du produit a cristallisé; ou bien encore en évaporant à l'air libre une dissolution contenant un peu d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique. Les nouveaux cristaux simulent le cubo-octaèdre, mais résultent réellement de deux rhomboèdres. Ces cristaux se distinguent facilement des premiers, parce qu'ils ne s'effleurissent pas à l'air. Leur composition est représentée par la formule



A 100°, ils conservent 4 molécules d'eau. Au-dessus de 100°, ils se comportent comme l'hydrate précédent.

L'acide silicotungstique est très soluble dans l'eau. A 18°, une solution d'acide octaédrique possède une densité de 2,845 et contient 1 partie d'acide pour 0,104 d'eau. Il se dissout aussi très facilement dans l'alcool absolu. En ajoutant à la solution alcoolique concentrée un

excès d'éther (plus que son volume), il se sépare une couche sirupeuse, pesante, surmontée d'un mélange d'alcool et d'éther exempt d'acide. Le dépôt sirupeux est une dissolution d'acide silicotungstique dans l'éther.

L'acide silicotungstique se combine aisément aux bases; il décompose les carbonates et forme facilement des sels doubles. Les silicotungstates sont pour la plupart solubles dans l'eau, à l'exception du sel mercurieux. Les sels sont très stables; l'ébullition avec l'acide chlorhydrique ne les modifie pas ou les ramène tout au plus à l'état de sels acides. Ils sont incolores et restent blancs par dessiccation à une chaleur modérée; par calcination ils deviennent jaunes, par suite de la mise en liberté d'une partie de l'acide tungstique. Les alcalis et les carbonates alcalins décomposent leurs dissolutions et précipitent la silice; lorsqu'on emploie l'ammoniaque, la silice d'abord précipitée se redissout par l'ébullition. Les silicotungstates cristallisent fort bien, à l'exception toutefois des sels ammoniacaux.

Silicotungstates d'ammoniaque. — 1° $\text{SiO}^2 \cdot 12 (\text{TuO}^3) \cdot 4 [(\text{AzH}^3)^2\text{O}] + 16 \text{H}^2\text{O}$. — Se dépose par la concentration d'une solution aqueuse sous forme de mamelons blancs, opaques, n'offrant aucune apparence de forme cristalline; se prépare en ajoutant un volume convenable d'une solution titrée d'ammoniaque caustique à une solution d'acide silicotungstique; ou bien encore en soumettant à une ébullition prolongée une dissolution de silicodécitungstate d'ammoniaque; il se sépare un peu de silice et l'on obtient une solution de silicotungstate ammonique.

2° Le silicotungstate d'ammoniaque étant bouilli avec de l'acide chlorhydrique fournit, après refroidissement de la liqueur, un sel anhydre, blanc, mamelonné comme le précédent, répondant à la formule



Ces deux silicotungstates étant bouillis avec un excès d'ammoniaque se transforment en un mélange de tungstate acide d'ammoniaque peu soluble, qui se précipite pendant l'ébullition, et de silicodécitungstate qui cristallise après concentration.

Silicotungstates de potasse. — 1° $\text{SiO}^2 \cdot 12 (\text{TuO}^3) \cdot 4 (\text{K}^2\text{O}) + 14 \text{H}^2\text{O}$. — Il est très difficile de l'obtenir en cristaux isolés; le plus souvent il se dépose par refroidissement ou par évaporation lente sous la forme d'une croûte dure, grenue, adhérente aux parois de la capsule. Les grains cristallins sont d'apparence cubique, mais possèdent la double réfraction. Séché à 100° , le sel retient 10 molécules d'eau.

On le prépare facilement en faisant bouillir avec de la silice gélatineuse une dissolution de tungstate acide (paratungstate) de potasse. Pour éviter les violents soubresauts résultant de la faible solubilité du

paratungstate, il convient de projeter ce dernier successivement, par petites portions, dans l'eau bouillante additionnée de silice gélatineuse. On reconnaît que la transformation est complète quand une quantité de la liqueur versée dans l'acide chlorhydrique n'y produit aucun trouble. Par le refroidissement de la liqueur filtrée le sel se dépose en croûtes cristallines. La concentration des eaux mères en fournit encore de notables quantités. Le silicotungstate neutre est soluble dans moins de 5 fois son poids d'eau bouillante et dans 10 fois son poids à 18°. Aussi peut-on le purifier en le dissolvant dans l'eau chaude et en laissant refroidir.

2° $\text{SiO}^2 \cdot 12(\text{TuO}^5) \cdot 2(\text{K}^2\text{O}) \cdot 2(\text{H}^2\text{O}) + 16\text{H}^2\text{O}$. — S'obtient facilement en traitant le silicotungstate précédent, à 4 molécules de potasse, par l'acide chlorhydrique. Un excès d'acide chlorhydrique n'offre pas d'inconvénient et peut être expulsé par évaporation à siccité. La dissolution concentrée donne de beaux cristaux incolores, limpides et très éclatants, dont la forme est celle d'un prisme hexagonal régulier avec pyramide à 6 pans assez obtuse. Il est plus soluble que le sel neutre : il se dissout dans 5 fois son poids d'eau à 200°. Les cristaux sont efflorescents.

Séché à 100°, il perd 17 molécules d'eau ; la dernière molécule est éliminée à une température un peu plus élevée. Le sel anhydre est entièrement soluble dans l'eau et cristallise de nouveau sans altération.

3° $2[\text{SiO}^2 \cdot 12(\text{TuO}^5)] 3\text{K}^2\text{O} \cdot 5\text{H}^2\text{O} + 25\text{H}^2\text{O}$. — Lorsqu'on concentre par l'ébullition une dissolution du sel n° 2, additionnée d'un excès d'acide sulfurique, il se forme par refroidissement un dépôt blanc, pulvérulent (silicotungstate très acide), et plus tard des cristaux de sel bipotassique en prismes hexagonaux. Si on laisse ces deux produits en contact dans l'eau mère refroidie, ils disparaissent peu à peu tous les deux et sont remplacés par des cristaux dérivant d'un prisme rectangulaire oblique. Ce sel se conserve à l'air, mais se décompose lorsqu'on le redissout dans l'eau et fournit successivement, par concentration, le silicotungstate à 2 molécules de K^2O et des cristaux rhomboédriques d'acide silicotungstique.

Silicotungstates de soude. — 1° $\text{SiO}^2 \cdot 12(\text{TuO}^5) \cdot 4(\text{Na}^2\text{O}) + 7\text{H}^2\text{O}$. — Se prépare par l'ébullition du tungstate acide de soude avec de la silice gélatineuse et de l'eau. La dissolution étant concentrée à consistance sirupeuse se remplit de cristaux en fines aiguilles, qu'il est difficile de séparer entièrement de l'eau mère épaisse qui les baigne. Le sel séché à 100° a donné à l'analyse des nombres répondant à la formule précédente.

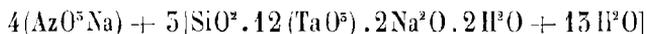
La dissolution saturée à 19° a une densité de 5,05 et contient 1 partie de sel séché à 100° pour 0^g,21 d'eau.

Cette solution, traitée par l'acide chlorhydrique, fournit le sel n° 2, bisodique, $\text{SiO}^2 \cdot 12(\text{TuO}^5) \cdot 2\text{Na}^2\text{O} \cdot 2\text{H}^2\text{O} + \text{Aq}$, en cristaux nets et déterminables. Les cristaux renferment des quantités différentes d'eau, suivant les conditions dans lesquelles ils se forment. Si la cristallisation s'effectue entre 40 et 50° ou à froid en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, les cristaux renferment 11 molécules d'eau de cristallisation, $\text{SiO}^2 \cdot 12(\text{TuO}^5) \cdot 2\text{Na}^2\text{O} \cdot 2\text{H}^2\text{O} + 11\text{H}^2\text{O}$, tandis qu'une solution du sel pur fournit, en s'évaporant à la température ordinaire, des cristaux à 18 molécules d'eau de cristallisation.

Les cristaux obtenus à chaud sont des tables rhomboïdales dérivées d'un prisme oblique non symétrique; ils sont brillants et inaltérables à l'air.

Les cristaux formés à la température ordinaire sont volumineux et simulent des prismes rectangulaires, bien qu'ils dérivent du prisme oblique non symétrique. Ils s'effleurissent à l'air.

En remplaçant, dans la préparation du sel bisodique, l'acide chlorhydrique par de l'acide azotique, Marignac a obtenu des cristaux déliquescents d'un sel double :



5° $\text{SiO}^2 \cdot 12(\text{TuO}^5) \cdot \text{Na}^2\text{O} \cdot 5\text{H}^2\text{O} + 14\text{H}^2\text{O}$. — On traite le silicotungstate bisodique par l'acide sulfurique. Si celui-ci n'est pas en trop grand excès, la solution ne se trouble pas, mais donne, par concentration, des cristaux de silicotungstate monosodique.

Avec un grand excès d'acide sulfurique on obtient de suite un précipité pulvérulent qui, séparé du liquide et dissous dans l'eau, fournit par évaporation de beaux cristaux monosodiques. Les cristaux ressemblent beaucoup à ceux du sel bisodique déposé à chaud.

Redissous dans l'eau, les cristaux du sel monosodique se scindent par recristallisation en acide silicotungstique et en sel bisodique.

Silicotungstates de baryte, $\text{SiO}^2 \cdot 12(\text{TuO}^5) \cdot 2\text{BaO} \cdot 2\text{H}^2\text{O} + 14\text{H}^2\text{O}$. — En dissolvant directement du carbonate de baryte dans une dissolution d'acide silicotungstique jusqu'à ce qu'il commence à se former un précipité très peu soluble de sel neutre, la liqueur donne, après concentration et refroidissement, de beaux prismes répondant à la formule précédente. Si ces prismes restent en contact avec l'eau mère refroidie, ils disparaissent peu à peu et se transforment en un sel plus hydraté, cristallisé en rhomboédres :



Le sel prismatique dérive d'un prisme rhomboïdal oblique; il est inaltérable à l'air et possède un éclat adamantin.

Les cristaux rhomboédriques ont l'apparence d'octaèdres réguliers; ils sont limpides, très éclatants, mais s'effleurissent lentement au contact de l'air.

En ajoutant du chlorure de baryum à une solution chaude de silicotungstate bisodique, de manière que celui-ci demeure en excès, il se dépose par refroidissement un sel double en octaèdres d'apparence régulière, appartenant au système du prisme rhomboïdal droit et dont la composition correspond à la formule $\text{SiO}^2 \cdot 12 (\text{TuO}^5) \cdot 3\text{BaO} \cdot \text{Na}^2\text{O} + 28\text{H}^2\text{O}$. Ce sel double, soumis à un lavage prolongé, perd les éléments du silicotungstate sodique et se change en silicotungstate quadrinaryque presque complètement insoluble, $\text{SiO}^2 \cdot 12 (\text{TuO}^5) \cdot 4\text{BaO}$, que l'acide chlorhydrique transforme facilement en sel bibarytique.

Silicotungstates calciques, $\text{SiO}^2 \cdot 12 (\text{TuO}^5) \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{H}^2\text{O} + 22\text{H}^2\text{O}$. — Se prépare aisément en dissolvant le carbonate de chaux dans l'acide silicotungstique; il se sépare d'une solution très concentrée, presque sirupeuse, en beaux cristaux rhomboédriques, semblables à des octaèdres réguliers et tout à fait analogues à ceux du sel barytique.

Le silicotungstate bicalcique attaque le carbonate de chaux et se change en sel quadricalcique, dont la solution, amenée par concentration à consistance sirupeuse, se prend en masse, mais sans donner de cristaux distincts.

Silicotungstates de magnésie. — 1° $\text{SiO}^2 \cdot 12 (\text{TuO}^5) \cdot 2\text{MgO} \cdot 2\text{H}^2\text{O} + 16\text{H}^2\text{O}$. — Obtenu directement par dissolution de la magnésie dans une solution d'acide silicotungstique. Cristallise dans une solution sirupeuse en beaux prismes obliques inaltérables à l'air, qui à 100° perdent 10 molécules d'eau.

2° Le silicotungstate neutre est incristallisable, comme celui de chaux.

Silicotungstate d'alumine, $[3\text{SiO}^2 \cdot 12 (\text{TuO}^5)] \cdot 2\text{Al}^2\text{O}^5 \cdot 6\text{H}^2\text{O} + 87\text{H}^2\text{O}$. — Octaèdres réguliers, offrant la réfraction simple. On l'obtient en dissolvant la gelée d'alumine précipitée à froid dans l'acide silicotungstique, ou en ajoutant celui-ci à une dissolution de chlorure d'aluminium. Il se dépose lorsque la dissolution a été amenée à consistance presque sirupeuse. Les cristaux ont un grand éclat et sont parfaitement limpides. En augmentant, au delà des proportions de la formule, les doses d'alumine dissoutes, on obtient une liqueur incristallisable, se desséchant sous la forme d'une masse vitreuse.

L'ammoniaque trouble à froid la dissolution du silicotungstate d'alumine, $3[\text{SiO}^2 \cdot 12 (\text{TuO}^5)] \cdot 2\text{Al}^2\text{O}^5 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$; si l'on chauffe, la liqueur s'éclaircit entièrement en présence d'un excès d'ammoniaque. Lorsque, après avoir chassé par ébullition l'excès d'ammoniaque, on concentre, ou obtient de beaux cristaux octaédriques d'un sel double, biréfringents,

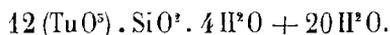
ayant pour formule $5 [\text{SiO}^2 . 12 (\text{TuO}^3)] . 2 \text{Al}^3 \text{O}^3 . 9 [(\text{AzH}^4)^3 \text{O}] + 75 \text{H}^2 \text{O}$. Il reste une eau mère visqueuse qui ne donne plus de cristaux.

Silicotungstate d'argent, $\text{SiO}^2 . 12 (\text{TuO}^3) . 2 \text{Ag}^2 \text{O} . 2 \text{H}^2 \text{O} + 7 \text{H}^2 \text{O}$. — Sel très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique étendu. Se dépose par refroidissement en croûtes adhérentes aux parois du vase. Se prépare en dissolvant du carbonate d'argent dans l'acide silicotungstique, ou en ajoutant du nitrate d'argent à une solution de ce même acide.

Silicotungstate mercurieux, $\text{SiO}^2 . 12 (\text{TuO}^3) . 4 \text{Hg}^2 \text{O}$. — Précipité jaune pâle, pesant, obtenu en traitant les dissolutions de tous les silicotungstates par le nitrate mercurieux. Ce sel est insoluble dans l'eau et presque insoluble dans l'acide azotique étendu.

ACIDE TUNGSTOSILICIQUE ET TUNGSTOSILICATES.

Cet acide, isomère de l'acide silicotungstique, se forme par la décomposition qu'éprouve une dissolution d'acide silicodécitungstique lorsqu'on l'évapore à siccité et que l'on redissout le résidu. Il reste une petite quantité de silice insoluble; le liquide amené à consistance sirupeuse fournit peu à peu de beaux cristaux appartenant au prisme oblique non symétrique. Suivant l'état hygrométrique, ces cristaux tombent en déliquescence ou restent inaltérés. Ils renferment



Soumis à l'action de la chaleur, les cristaux d'acide tungstosilicique fondent en partie dans leur eau de cristallisation, au-dessous de 400° , puis se boursoufflent et se dessèchent. Vers 200° l'acide tungstosilicique se délite subitement et se change en une fine poussière qui ne retient plus que 2 molécules d'eau. Chauffé au-dessous de 300° , il garde sa solubilité; mais par une calcination au-dessus de 300° il se décompose brusquement, avec un phénomène d'ignition faible. Il est très soluble dans l'alcool et sa solution alcoolique se comporte avec l'éther comme celle de son isomère silicotungstique.

L'acide tungstosilicique s'unit facilement aux bases, décompose énergiquement les carbonates. Les sels sont très solubles et cristallisent difficilement. A l'exception de cette résistance à la cristallisation, ils ne se distinguent guère des silicotungstates.

Tungstosilicates de potasse. — $1^\circ 12 (\text{TuO}^3) . \text{SiO}^2 . 4 \text{K}^2 \text{O} + 20 \text{H}^2 \text{O}$. — Cristaux prismatiques, rectangulaires, mal déterminés.

$2^\circ 12 (\text{TuO}^3) . \text{SiO}^2 . 2 \text{K}^2 \text{O} . 2 \text{H}^2 \text{O} + 7 \text{H}^2 \text{O}$. — Marignac signale deux variétés distinctes de ce sel, qui se produisent simultanément dans

la même cristallisation et qui peuvent se transformer l'une dans l'autre. De ces deux variétés, offrant la même composition, l'une est prismatique, l'autre est lamellaire. Il est très soluble dans l'eau chaude, beaucoup moins dans l'eau froide, bien plus que le silicotungstate correspondant.

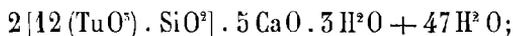
Tungstosilicate de soude, $12(\text{TuO}^5) \cdot \text{SiO}^3 \cdot 2\text{Na}^2\text{O} \cdot 2\text{H}^2\text{O} + 10\text{H}^2\text{O}$. — Cristallisé en gros cristaux formés d'un rhomboèdre voisin du cube, conservant leur éclat à l'air et s'humectant au contact de l'air humide. Il cristallise facilement lorsque la dissolution est devenue tout à fait sirupeuse. On le prépare en traitant 1 molécule d'acide tungstosilicique par 2 molécules de carbonate de soude. Avec 4 molécules de carbonate de soude on obtient une solution qui s'épaissit peu à peu et finit par se prendre en une masse semblable à du miel concrété.

Tungstosilicate de baryte, $12(\text{TuO}^5) \cdot \text{SiO}^3 \cdot 4\text{BaO} + 27\text{H}^2\text{O}$. — Lorsqu'on sature l'acide tungstosilicique dissous par de l'eau de baryte, il ne se forme un précipité persistant que lorsqu'on a dépassé la proportion de 2 molécules d'hydrate barytique pour 1 molécule d'acide. Le précipité qui se produit alors se rassemble en un liquide oléagineux à chaud, gélatineux et pesant à froid. C'est le sel quadribarytique; il est presque insoluble dans l'eau froide, un peu soluble à chaud. Au contact de l'eau il se convertit au bout de quelques jours en une poudre blanche, qui offre la composition indiquée ci-dessus.

Le sel visqueux ne renferme que 9 molécules d'eau.

Tungstosilicate de chaux. — Le sel bicalcique, $12(\text{TuO}^5) \cdot \text{SiO}^3 \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{H}^2\text{O} + 20\text{H}^2\text{O}$ est extrêmement soluble dans l'eau et ne cristallise que dans une liqueur tout à fait sirupeuse. Les cristaux offrent l'apparence de tables hexagonales, dérivées d'un prisme oblique non symétrique; sans être déliquescents, les cristaux s'humectent au contact de l'air.

Le sel à 4 molécules de chaux est trop soluble pour cristalliser; en évaporant sa solution on obtient une masse mielleuse. Marignac a aussi obtenu un autre tungstosilicate de chaux renfermant



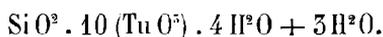
il se sépare en cristaux plus petits, plus brillants et moins hygrométriques que ceux du sel bicalcique, dérivant également d'un prisme oblique non symétrique.

Tungstosilicate bialuminique, $3[12(\text{TuO}^5) \cdot \text{SiO}^3] \cdot 2\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 6\text{H}^2\text{O} + 75\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux volumineux, nets, non déliquescents, hygrométriques, dérivés d'un prisme oblique non symétrique. Ce sel est très soluble et ne cristallise que dans une liqueur sirupeuse. On l'obtient en faisant digérer l'alumine en gelée dans l'acide tungstosilicique.

ACIDE SILICODÉCITUNGSTIQUE.

Cet acide est difficile à préparer, à raison de son instabilité. On commence par former le silicodécitungstate d'ammoniaque, en faisant bouillir du tungstate acide d'ammoniaque avec de la silice gélatineuse. La solution froide de ce sel est précipitée par les azotates d'argent ou mercureux; le précipité insoluble est lavé pendant longtemps à l'eau froide. Si l'on opérât à chaud, on n'obtiendrait que de l'acide silico-tungstique ordinaire. Enfin le sel mercureux ou le sel d'argent sont décomposés en présence de l'eau par l'acide chlorhydrique, qu'il ne faut pas employer en excès; autrement, on faciliterait la décomposition de l'acide silicodécitungstique pendant l'évaporation.

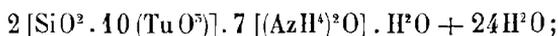
Lorsque avec toutes ces précautions on réussit la préparation, ce qui n'est pas toujours le cas, la dissolution concentrée dans le vide devient sirupeuse, puis gommeuse, et se prend enfin en une masse vitreuse jaunâtre, déliquescence à l'air. Pendant qu'il s'humidifie, le produit décrépite et se réduit en éclats, qui sont projetés avec assez de force. L'acide vitreux, séché dans le vide sec, renferme



Le *silicodécitungstate d'ammoniaque*, $\text{Si O}^2 \cdot 10 (\text{Tu O}^5) \cdot 4 [(\text{AzH}^4)^2\text{O}] + 8 \text{H}^2\text{O}$, est le sel le mieux défini que l'on puisse préparer avec l'acide silicodécitungstique. Il se présente sous la forme de prismes courts, terminés par une base droite. Les cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit. Il est neutre, très soluble dans l'eau chaude, soluble dans 4 1/2 fois son poids d'eau à 18°. La dissolution perd de l'ammoniaque par l'ébullition et laisse ensuite déposer un sel acide non cristallisable.

On le prépare facilement par l'ébullition d'un tungstate acide d'ammoniaque avec de la silice gélatineuse. Après avoir filtré et concentré la liqueur, on ajoute de l'ammoniaque pour remplacer celle qui a été chassée par l'ébullition. Le sel cristallise par refroidissement.

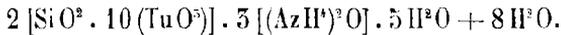
Par l'ébullition plus ou moins prolongée de la solution, Maignac a obtenu deux sels acides. Le premier est amorphe, blanc, opaque, mou, aggloméré en mamelons, très soluble dans l'eau chaude; sa composition est représentée par la formule



le second cristallise en prismes obliques, striés et renferme



Après ébullition avec l'acide chlorhydrique de la solution de l'un des sels précédents, il se dépose par le refroidissement en un sel amorphe, blanc, mamelonné, contenant



Silicodécitungstates de potasse. — En ajoutant à 1 molécule d'acide silicodécitungstique 4 molécules de carbonate de potasse et en concentrant à une douce chaleur, Marignac a vu se déposer d'abord des croûtes cristallines de silicotungstate de potasse ordinaire adhérentes aux parois; vers la fin il s'est produit une cristallisation bien définie en cristaux prismatiques aciculaires et enfin il s'est déposé un sel lamellaire mamelonné.

Le sel mamelonné renferme approximativement $\text{SiO}^2 \cdot 10 (\text{TuO}^5) \cdot 4 \text{K}^2\text{O} + 17 \text{H}^2\text{O}$.

Le sel aciculaire dérive d'un prisme rhomboïdal droit; sa composition est représentée par la formule $\text{SiO}^2 \cdot 11 (\text{TuO}^5) \cdot 4 \text{K}^2\text{O} + 14 \text{H}^2\text{O}$.

Par addition de 2 molécules de carbonate de potasse à 1 molécule d'acide silicodécitungstique et concentration, on obtient d'abord des cristaux de silicotungstate bipotassique hexagonal et de tungstosilicate bipotassique.

L'eau mère laisse déposer à la fin des mamelons composés de lamelles un peu molles, dont la composition est représentée par la formule $\text{SiO}^2 \cdot 10 (\text{TuO}^5) \cdot 2 \text{K}^2\text{O} \cdot 2 \text{H}^2\text{O} + 8 \text{H}^2\text{O}$; il se forme en même temps des cristaux très éclatants, un peu jaunâtres, se rattachant au prisme oblique non symétrique et dont la composition est représentée par la formule $\text{SiO}^2 \cdot 11 (\text{TuO}^5) \cdot 2 \text{K}^2\text{O} \cdot 2 \text{H}^2\text{O} + 10 \text{H}^2\text{O}$.

Silicodécitungstate de baryte, $\text{SiO}^2 \cdot 10 (\text{TuO}^5) \cdot 4 \text{BaO} + 22 \text{H}^2\text{O}$. — Se précipite sous la forme d'une masse glutineuse, insoluble dans l'eau.

Silicodécitungstate d'argent, $\text{SiO}^2 \cdot 10 (\text{TuO}^5) \cdot 4 \text{Ag}^2\text{O} + 3 \text{H}^2\text{O}$. — Se précipite par double décomposition entre des solutions de silicodécitungstate ammoniacale et d'azotate d'argent en excès. Le précipité lavé et séché forme une poudre légère, blanc-jaunâtre, insoluble dans l'eau froide.

ACIDE SILICOMOLYBDIQUE ET SILICOMOLYBDATES.

Acide silicomolybdique. — Ce corps, qui rappelle par certains de ses caractères l'acide phosphomolybdique et l'acide silicotungstique, a été préparé par M. P. Parmentier. On traite par l'acide azotique un mélange de silicate de soude et de molybdate d'ammoniaque; ou on mélange deux solutions azotiques, l'une de silicate de soude, l'autre de molybdate d'ammoniaque. La liqueur jaunit et dépose de petits cristaux jaunes,

octaédriques, solubles dans l'eau, que l'on purifie en précipitant leur solution par le nitrate mercurieux.

Le précipité bien lavé est décomposé par l'acide chlorhydrique non employé en excès. La solution filtrée fournit par évaporation des cristaux jaunes, assez volumineux et remarquables par leur éclat. Ce sont des cubo-octaèdres qui n'ont pas d'influence sur la lumière polarisée.

Ils fondent vers 40° dans leur eau de cristallisation et se décomposent au-dessous de 100°. Ils sont très solubles dans l'eau et les acides étendus. Les analyses de cet acide conduisent à la formule $\text{SiO}^2 \cdot 12(\text{MoO}^3) \cdot 26\text{H}^2\text{O}$, une partie de l'eau étant de l'eau de constitution. L'acide silicomolybdique donne avec les bases des sels cristallisables. Un excès d'ammoniaque ou de carbonates alcalins le décompose avec précipitation de silice.

L'acide silicomolybdique précipite les sels mercurieux et de thallium, l'azotate d'argent en solution concentrée, les sels de morphine, de quinine, de cinchonine et d'autres alcaloïdes végétaux, ainsi que les sels d'aniline, de naphthylamine, de rosaniline. Avec les sels ammoniacaux on n'obtient de précipité que lorsque ceux-ci sont concentrés. Les sels de potasse, de soude et de lithine ne précipitent pas, même en liqueurs concentrées. Par contre, les silicomolybdates de rubidium et de césium étant très peu solubles, on peut déceler la présence d'un sel de ces deux métaux mélangé à d'autres sels alcalins. L'acide silicomolybdique précipite surtout complètement les sels de césium.

Silicomolybdate d'ammoniaque, $\text{SiO}^2 \cdot 12(\text{MoO}^3) \cdot 2[(\text{Az II})^3\text{O}] + 8\text{H}^2\text{O}$. — Petits octaèdres jaunes, agissant sur la lumière polarisée; solubles dans l'eau; décomposables par la chaleur et par l'action de l'eau régale et de l'acide sulfurique. Le sel ammoniac le précipite de ses solutions aqueuses même très étendues. L'ammoniaque en excès et les carbonates alcalins le décomposent, avec mise en liberté de silice et formation d'un molybdate. On l'obtient par l'action de l'acide silicomolybdique sur le sel ammoniac dissous.

Silicomolybdate de potasse, $\text{SiO}^2 \cdot 12(\text{MoO}^3) \cdot 2(\text{K}^2\text{O}) + 14\text{H}^2\text{O}$. — Se sépare en longues aiguilles flexibles, d'un beau jaune, efflorescentes, lorsqu'on ajoute de l'acide silicomolybdique à une solution de chlorure de potassium et que l'on concentre la liqueur.

Silicomolybdate d'argent, $\text{SiO}^2 \cdot 12(\text{MoO}^3) \cdot 2\text{Ag}^2\text{O}$. — Sel anhydre, que l'on obtient en mélangeant des solutions étendues de nitrate d'argent et d'acide silicomolybdique.

Silicomolybdate de thallium, $\text{SiO}^2 \cdot 12(\text{MoO}^3) \cdot 2\text{Tl}^2\text{O} + 10\text{H}^2\text{O}$. — Précipité jaunâtre, gélatineux, se transformant en une poudre cristalline; obtenu par double décomposition entre des solutions étendues d'un sel thalleux et de silicomolybdate d'ammoniaque.

Silicomolybdate mercureux, $\text{SiO}^2 \cdot 12 (\text{MoO}^5) \cdot 4 [\text{Hg}^2 \text{O}]$. — Précipité insoluble, obtenu par double décomposition entre le silicomolybdate d'ammoniaque et un sel mercurieux.

M. Parmentier a de plus signalé l'existence d'autres acides silicomolybdiques dont les sels sont blancs. On obtient ces sels peu solubles en faisant bouillir avec de l'eau de la silice gélatineuse et un molybdate très acide (octomolybdate). La décomposition des silicomolybdates jaunes sous diverses influences donne naissance à d'autres silicomolybdates blancs, solubles, difficiles à obtenir purs.

ACIDES BOROTUNGSTIQUES ET BOROTUNGSTATES.

M. Klein ¹ a découvert et étudié un certain nombre de sels se rattachant à des acides complexes formés par l'association des acides borique et tungstique.

Le point de départ de ces combinaisons est le sel sodique, dont la composition est représentée par la formule



et que l'on obtient en procédant de la manière suivante :

On fait dissoudre dans l'eau 1 partie de tungstate neutre de soude; on ajoute 1^p,5 d'acide borique cristallisé et l'on fait bouillir pendant 1 heure. L'acide borique se dissout entièrement sans qu'il se sépare d'acide tungstique.

Par refroidissement il se dépose du borax mélangé à d'autres polyborates; il reste finalement une eau mère d'une densité voisine de 5. En ajoutant à ce liquide froid un grand excès d'acide chlorhydrique, il ne tarde pas à se déposer une poudre cristalline qui, redissoute dans l'eau, donne après concentration dans le vide une abondante cristallisation de beaux prismes hexagonaux bipyramidés, du système rhomboédrique. Ce sel sert à préparer les autres borotungstates.

Tous les borotungstates obtenus sont solubles dans l'eau, à l'exception du sel mercurieux qui est insoluble, et du sel d'argent qui est peu soluble. Ils cristallisent par évaporation de leurs solutions. Les acides à froid ne les modifient pas.

Si l'on additionne une solution de borotungstate de soude, $\text{Bo}^3 \text{O}^5 \cdot 14 (\text{TuO}^5) \cdot 2 \text{Na}^2 \text{O} \cdot 4 \text{H}^2 \text{O} + 25 \text{H}^2 \text{O}$, de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et si l'on porte à l'ébullition durant quelques minutes, il se sépare de l'hydrate tungstique, sous la forme d'un précipité jaune

1. *Annales de Chimie et de Physique* (5^e série, t. XXVIII, p. 350).

volumineux, tandis qu'il reste en solution du tungstoborate sodique, $\text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot 9(\text{TuO}^5) \cdot \text{Na}^2\text{O} + 25 \text{Aq}$.

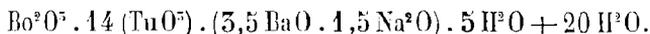
L'acide borotungstique n'a pu être isolé, à cause de la facilité avec laquelle il se décompose.

M. Klein a décrit les sels suivants, dont nous nous contentons de donner les formules déduites des analyses (l'acide borique n'a été dosé que par différence, ce qui laisse subsister quelques incertitudes sur la parfaite exactitude de ces formules) :

$\text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot 14(\text{TuO}^5) \cdot 5 \text{BaO} \cdot 5 \text{H}^2\text{O}$. — Obtenu par double décomposition entre le chlorure de baryum en excès et le borotungstate de soude.

$\text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot 14(\text{TuO}^5) \cdot 3(\text{K}^2\text{O}) \cdot \text{H}^2\text{O} + 22 \text{H}^2\text{O}$. — Fines aiguilles, obtenues par double décomposition entre le sulfate de potasse et le sel barytique précédent.

$\text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot 14(\text{TuO}^5) \cdot 3(\text{Ag}^2\text{O}) \cdot 7 \text{H}^2\text{O} + \text{H}^2\text{O}$. — Presque insoluble à froid, un peu plus soluble à chaud, obtenu par double décomposition entre le sel barytique et le sulfate d'argent :



Tungstoborates et acide tungstoborique. — Cette classe de sels est caractérisée par sa grande stabilité ; on peut évaporer leurs solutions à siccité, en présence de l'acide chlorhydrique, sans qu'il y ait trace de décomposition. Pour les obtenir, on commence par préparer le tungstoborate de baryte, en opérant de la manière suivante : On forme d'abord la solution incristallisable de borotungstate de soude dont nous avons parlé plus haut et on y ajoute un excès de chlorure de baryum (un tiers en poids du tungstate de soude primitivement employé). Il se forme un abondant précipité pulvérulent, qu'on peut essorer à la trompe si la double décomposition a été effectuée dans des liqueurs bouillantes. Ce précipité est délayé dans l'eau chaude additionnée d'acide chlorhydrique (10 parties d'eau, 3 parties de précipité humide, 1 partie d'acide chlorhydrique). On fait bouillir et on évapore à siccité au bain de sable. La masse est reprise par l'eau bouillante additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; on fait bouillir pendant 1 heure et on filtre pour séparer l'hydrate tungstique. Le liquide jaune refroidi laisse déposer au bout de 24 heures de gros cristaux octaédriques de tungstoborate de baryte.

Le sel barytique étant précipité par le nitrate mercureux et le précipité bien lavé étant décomposé par l'acide chlorhydrique, en suivant la marche indiquée à l'occasion de l'acide silicotungstique, on obtient une solution qui, concentrée et refroidie, fournit des cristaux d'acide tungstoborique. On peut aussi décomposer simplement le sel barytique

par une quantité équivalente d'acide sulfurique, filtrer et concentrer.

Acide tungstoborique, $\text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot 9 (\text{TuO}^3) \cdot 2 \text{H}^2\text{O} + 22 \text{H}^2\text{O}$. — Cristallise en octaèdres quadratiques excessivement voisins de l'octaèdre régulier; les cristaux ne s'effleurissent que dans le vide sec; dans l'air saturé de vapeur d'eau ils tombent en déliquescence; à 35° ils commencent par fondre dans leur eau de cristallisation.

Tungstoborates de soude. — $1^\circ \text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot 9 (\text{TuO}^3) \cdot \text{Na}^2\text{O} + 25 \text{H}^2\text{O}$. — S'obtient en traitant le borotungstate de soude incristallisable par un excès d'acide chlorhydrique, évaporant à siccité et reprenant par très peu d'eau, afin de dissoudre le moins possible de sel marin. Cristallise en octaèdres quadratiques, très solubles dans l'eau (à 19° , 16 parties d'eau en dissolvent 84 parties).

$2^\circ \text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot 9 (\text{TuO}^3) \cdot 2 \text{Na}^2\text{O} + 11 \text{H}^2\text{O}$. — Obtenu en faisant bouillir pendant plusieurs heures une solution de borax en présence de l'acide tungstique. Par concentration il se sépare de l'acide borique; on obtient une eau mère très concentrée, qui finit par donner une abondante cristallisation en tables clinorhombiques.

Tungstoborates d'ammoniaque, $\text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot 9 (\text{TuO}^3) \cdot 2 [(\text{AzH}^3)^2\text{O}] + 18 \text{H}^2\text{O}$. — Cristaux nets, brillants, très efflorescents, rapprochés de l'octaèdre régulier, très solubles dans l'eau. Se prépare par double décomposition entre le sulfate d'ammoniaque et le tungstoborate de baryte; à 200° il perd de l'ammoniaque.

Tungstoborate de potasse, $\text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot 9 (\text{TuO}^3) \cdot 2 \text{K}^2\text{O} + 13 \text{H}^2\text{O}$. — Sel très soluble à chaud, moins soluble à froid (5 parties de sel se dissolvent dans 8 parties d'eau à 19°). Il cristallise en aiguilles hexagonales qui ne s'effleurissent que très lentement dans le vide sec; se prépare par double décomposition entre le tungstoborate de baryte et le sulfate de potasse ou en traitant le paratungstate de potasse par un excès d'acide borique.

Tungstoborate de baryte, $\text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot 9 (\text{TuO}^3) \cdot 2 \text{BaO} + 18 \text{H}^2\text{O}$. — Octaèdres quadratiques, très efflorescents et ressemblant beaucoup au métatungstate de baryte et au silicotungstate de baryte. Nous avons vu plus haut comment on prépare ce sel important, au moyen duquel on peut isoler l'acide tungstoborique.

Tungstoborate de chaux, $\text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot 9 (\text{TuO}^3) \cdot 2 \text{CaO} + 15 \text{H}^2\text{O}$. — Se prépare en dissolvant le carbonate de chaux dans une solution d'acide tungstoborique. Il cristallise de sa solution presque sirupeuse en prismes anorthiques.

Tungstoborate de magnésium, $\text{Bo}^2\text{O}^5 \cdot 9 (\text{TuO}^3) \cdot 2 \text{MgO} + 22 \text{H}^2\text{O}$. — Se prépare par double décomposition entre le tungstoborate de baryte et le sulfate de magnésie. Il se sépare de sa solution presque sirupeuse en cristaux du système clinorhombique.

Tungstoborate de thallium, $\text{Bo}^3\text{O}^5 \cdot 9 (\text{TuO}^5) \cdot 2 (\text{Tl}^2\text{O}) + 5 \text{H}^2\text{O}$. — Se prépare par double décomposition entre le sulfate de thallium et le tungstoborate de baryte.

Peu soluble à chaud, presque insoluble à froid; se dépose par refroidissement sous la forme de paillettes cristallines brillantes, appartenant au système du prisme orthorhombique.

Tungstoborate d'argent, $\text{Bo}^3\text{O}^5 \cdot 9 (\text{TuO}^5) \cdot 2 (\text{Ag}^2\text{O}) + 14 \text{H}^2\text{O}$. — Poudre cristalline, blanc-jaunâtre, très peu soluble à froid; se dépose sous la forme de croûtes adhérentes aux parois du vase; au microscope cette poudre présente l'aspect de tables carrées du système régulier. Se prépare par double décomposition entre le sulfate d'argent et le tungstoborate de baryte.

Tungstoborate de manganèse, $\text{Bo}^3\text{O}^5 \cdot 9 (\text{TuO}^5) \cdot 2 \text{MnO} + 18 \text{H}^2\text{O}$. — Beaux cristaux roses, probablement orthorhombiques, très efflorescents. Soluble à 19° dans 15 pour 100 de son poids d'eau.

Tungstoborate de cobalt, $\text{Bo}^3\text{O}^5 \cdot 9 (\text{TuO}^5) \cdot 2 (\text{CoO}) + 18 \text{H}^2\text{O}$. — Obtenu par double décomposition entre le tungstoborate de baryte et le sulfate de cobalt. La densité de la solution saturée à 19° est égale à 5,57. Il cristallise assez difficilement en cristaux appartenant au système du prisme clinorhombique.

Tungstoborate de nickel, $\text{Bo}^3\text{O}^5 \cdot 9 (\text{TuO}^5) \cdot 2 (\text{NiO}) + 18 \text{H}^2\text{O}$. — Prismes vert-pomme, isomorphes avec ceux du sel de cobalt. Très soluble; la solution saturée à 19° a une densité de 5,54 et renferme 9 parties d'eau pour 91 parties de sel.

Tungstoborate de cuivre, $\text{Bo}^3\text{O}^5 \cdot 9 (\text{TuO}^5) \cdot 2 (\text{CuO}) + 19 \text{H}^2\text{O}$. — Cristaux anorthiques, bleu pâle. La densité de la solution saturée à 19° est de 2,6.

Tungstoborate de cadmium, $\text{Bo}^3\text{O}^5 \cdot 9 (\text{TuO}^5) \cdot 2 (\text{CdO}) + 18 \text{H}^2\text{O}$. — Octaèdres orthorhombiques, très solubles dans l'eau.

100 parties de sel se dissolvent à 17° dans moins de 8 parties d'eau. La solution saturée à 19° a une densité égale à 5,281.

Tungstoborate de plomb, $\text{Bo}^3\text{O}^5 \cdot 9 (\text{TuO}^5) \cdot 2 (\text{PbO}) \cdot 12 \text{H}^2\text{O}$. — Paillettes cristallines brillantes, du système clinorhombique, peu solubles dans l'eau. Obtenu en traitant le carbonate de plomb par l'acide tungstoborique.

Tungstoborate mercureux, $\text{Bo}^3\text{O}^5 \cdot 9 (\text{TuO}^5) \cdot 2 (\text{Hg}^2\text{O}) + 14 \text{H}^2\text{O}$. — Poudre jaune pâle, dense, obtenue par double décomposition entre un tungstoborate soluble et l'azotate mercureux. Il est insoluble dans l'eau.

ACIDE TITANIQUE ET TITANATE.

L'*acide titanique* est connu à l'état anhydre et à l'état hydraté.

L'acide titanique anhydre, TiO_2 , se trouve dans le règne minéral sous trois formes cristallines distinctes :

Le *rutile*, dont les cristaux appartiennent au système quadratique ;

L'*anatase*, cristallisée en octaèdres quadratiques ;

La *brookite*, cristallisée en prismes orthorhombiques.

Les minerais auxquels on s'adresse ordinairement pour isoler l'acide titanique pur sont : le rutile (acide titanique associé à de petites quantités d'oxydes de fer, de manganèse, d'étain et à de la silice) et le fer titané.

Parmi les nombreux procédés proposés par divers savants pour retirer l'acide titanique pur soit du rutile, soit du fer titané, nous ne mentionnerons que celui de Woehler, qui fournit d'excellents résultats : Le rutile pulvérisé est fondu au rouge avec 2 fois son poids de carbonate de potasse, dans un creuset de platine placé dans un creuset de terre. La masse après refroidissement est pulvérisée et traitée dans une capsule en platine par un léger excès d'acide fluorhydrique étendu. Il se forme du fluotitanate de potassium peu soluble à froid, qui se sépare à l'état d'un magma cristallin composé de lamelles minces.

Ce sel est purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante. On redissout une dernière fois dans l'eau bouillante le fluotitanate purifié et on ajoute un excès d'ammoniaque caustique qui, à chaud, donne lieu à la précipitation de titanate d'ammoniaque. Celui-ci est lavé et calciné et laisse un résidu d'acide titanique anhydre et pur.

Les eaux mères du fluotitanate, qui retiennent une certaine quantité de ce sel, sont traitées à froid par une petite quantité d'ammoniaque, qui précipite de l'oxyde ferrugineux ; après filtration, on ajoute un excès d'ammoniaque et on porte à l'ébullition.

Le fer titané peut être traité de même, après avoir été débarrassé de la majeure partie du fer qu'il renferme par une digestion suffisamment prolongée avec de l'acide chlorhydrique bouillant.

Le procédé suivant est également avantageux : Le rutile réduit en poudre est chauffé pendant quelque temps avec un excès d'acide fluorhydrique étendu, qui dissout le fer, le manganèse et la silice. Le résidu non attaqué est, après lavage et dessiccation, fondu au creuset d'argent avec de la potasse caustique. La masse, dissoute dans l'eau, est traitée par un léger excès d'acide chlorhydrique et précipitée ensuite à chaud par l'ammoniaque ; le précipité lavé est séché et calciné.

L'acide titanique anhydre ainsi isolé se présente sous la forme d'une poudre blanche, infusible, indécomposable par la chaleur, d'une densité égale à 3,97. Il est insoluble dans l'eau, devient jaune à chaud. L'acide sulfurique concentré et bouillant l'attaque et le dissout.

Une solution chlorhydrique, sulfurique ou azotique d'acide titanique (voir plus loin) additionnée d'ammoniaque donne un précipité blanc, floconneux, qui, lavé et séché avec précaution, est soluble à froid dans les acides étendus. Séché à la température ordinaire au-dessus de l'acide sulfurique, cet hydrate renferme 1 molécule d'eau et sa composition correspond à la formule $TiO^2 \cdot H^2O$ ou $TiO(OH)^2$. Par la calcination il perd son eau, en présentant un léger phénomène d'incandescence.

Lorsqu'on acidule une solution alcaline d'acide titanique et que l'on porte le liquide à l'ébullition, il se sépare un autre hydrate, à l'état gélatineux, insoluble dans les acides minéraux étendus, soluble dans l'acide sulfurique concentré et bouillant. Cet hydrate, que l'on distingue du premier en lui donnant le nom de modification β , étant séché dans le vide, renferme $TiO^2 \cdot 2H^2O$ ou $Ti(OH)^4$.

Les solutions d'acide titanique dans les acides minéraux étendus sont instables. Par l'ébullition, elles déposent une grande partie de l'acide titanique dissous sous forme de modification β . Le liquide retient cependant toujours une certaine proportion d'acide titanique, qui se précipite après addition d'ammoniaque. Ces solutions sont incolores lorsqu'elles ne renferment pas d'acide pertitanique, jaunes dans le cas contraire; une addition d'acide sulfurique les décolore alors instantanément. Elles précipitent en rouge brun par le ferrocyanure de potassium; en rouge brun par le tannin; l'eau oxygénée les colore en jaune rougeâtre assez intense, par suite de la formation d'acide pertitanique. Cette dernière réaction est très sensible. En voici une autre qui peut aussi servir à déceler la présence de l'acide titanique: à une solution chlorhydrique d'acide titanique on ajoute de l'étain en grenaille et l'on chauffe légèrement; le liquide ne tarde pas à prendre une teinte violette très prononcée et stable.

Knop a signalé l'existence d'une modification gélatineuse d'hydrate titanique, que l'on peut préparer de la manière suivante: On fond l'acide titanique avec 2 à 3 fois son poids de carbonate de potasse; la masse est épuisée par l'eau tant que le liquide de lavage offre une réaction alcaline. Le résidu de titanate acide de potasse est traité à froid par l'acide chlorhydrique. Le liquide filtré ne tarde pas à se prendre en une gelée, que l'eau bouillante convertit en modification β .

TITANATES MÉTALLIQUES.

La plupart des titanates appartiennent aux deux types $TiO^2 \cdot 2M_2^2O$, $TiO^2 \cdot M_2^2O$, déjà observés pour les silicates. Ils sont généralement insolubles dans l'eau, solubles dans l'acide chlorhydrique concentré.

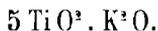
L'ébullition avec l'acide chlorhydrique étendu les décompose et donne lieu à la séparation d'acide titanique hydraté β .

Titanates de potasse. — Une molécule d'acide titanique chauffée à fusion avec un excès de carbonate de potasse déplace une molécule d'acide carbonique. La réaction s'effectue donc d'après l'équation



Le titanate neutre de potasse ainsi formé se réunit au fond du creuset et se sépare en grande partie de l'excès de carbonate de potasse fondu.

L'eau dédouble ce sel en titanate basique qui se dissout et en un titanate acide qui reste à l'état insoluble, sous la forme d'une poudre blanche, passant facilement à travers les filtres. Ce titanate acide aurait, d'après H. Rose, une composition répondant à la formule



Titanates de soude. — On les prépare comme les titanates de potasse. Le sel acide obtenu par l'action de l'eau sur le titanate neutre présente une composition qui varie avec la durée du lavage à l'eau.

On doit à M. Hautefeuille d'intéressantes recherches sur la production artificielle de divers titanates métalliques qui n'étaient connus jusqu'alors que comme espèces minérales.

Les titanates sont du reste rares dans la nature : outre la *pérowskite* ou titanate de chaux qui est le plus répandu et le mieux connu des titanates naturels, on a signalé : la *meugite* de G. Rose, envisagée comme un titanate d'yttria et que l'on n'a encore rencontrée que dans une seule localité; le *titanate ferreux*, dont on admet l'existence dans le fer titané, mais que l'on ne rencontre pas à l'état de pureté.

Les travaux de M. Hautefeuille sur les combinaisons salines de l'acide titanique formées par voie sèche l'ont conduit à établir deux groupes de titanates, correspondant aux deux types : $TiO^2 \cdot M_2^2O$; $TiO^2 \cdot 2M^2O$.

Titanate de chaux ou *pérowskite*, $TiO^2 \cdot CaO$. — Elle appartient au premier groupe.

Ayant observé que la vapeur d'eau agit sur le sphène, ou silicotitanate de chaux ($SiO^2 \cdot TiO^2 \cdot CaO$) naturel, tenu en suspension dans du chlo-

rure de calcium fondu et le convertit en pérowskite, M. Hautefeuille est arrivé à réaliser la préparation du titanate de chaux au moyen du procédé suivant :

On fond au rouge, dans une large capsule en platine, un mélange intime de chlorure de calcium et de molécules égales de silice et d'acide titanique. Cette capsule est placée dans un creuset de terre livrant passage, par un trou circulaire pratiqué à la partie supérieure de la paroi, à un tube en porcelaine qui y pénètre de quelques centimètres. Le tube en porcelaine, qui est horizontal, est muni à son extrémité libre d'un tube en verre pouvant être mis en communication avec un appareil producteur d'acide carbonique humide. Le creuset est placé dans un fourneau ; le tube en porcelaine et le couvercle y sont fixés par du lut ; on a soin de ménager dans le couvercle un petit orifice pour l'échappement des gaz. Lorsque le creuset a été amené au rouge vif, on fait arriver l'acide carbonique saturé de vapeurs d'eau à 50° environ. Au bout de 2 heures, on laisse refroidir. La masse est successivement traitée par l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique et par la potasse liquide qui laissent insolubles des cristaux de titanate de chaux. Le courant d'acide carbonique humide peut être remplacé par un courant d'air humide contenant de l'acide chlorhydrique.

Ainsi obtenu, le titanate de chaux se présente sous forme de tables ou de cubes transparents, à éclat gras et de couleur jaune-amburé. La forme cubique n'est qu'apparente, car les cristaux agissent sur la lumière polarisée. La densité de ces cristaux est égale à 4,0 ; celle de la pérowskite est égale à 4,02.

Titanates de magnésie. — 1° TiO^2 . MgO . — On prépare le titanate de magnésie en mélangeant dans un creuset de platine de l'acide titanique avec une petite quantité de chlorhydrate d'ammoniaque et 10 fois son poids de chlorure de magnésium. Le creuset de platine muni de son couvercle est introduit dans un creuset de terre qu'on lute avec soin. On chauffe au blanc pendant quelques instants, puis on retire du feu. La masse refroidie est traitée par l'eau, qui dissout l'excès de chlorure de magnésium, puis on traite par l'eau acidulée à l'acide acétique pour dissoudre un précipité brun mélangé à la substance cristalline de titanate de magnésic ; enfin on lave à grande eau.

Celui-ci se présente sous la forme de tables hexagonales ou rhomboïdales d'un grand éclat ; il paraît appartenir au système rhombique.

La densité des cristaux est égale à 5,91 ; ils rayent le verre.

2° TiO^2 . $2MgO$. — Ce sel se prépare en portant au rouge vif pendant 4 heures un mélange de 2 parties d'acide titanique, 1 partie de magnésie, 10 parties de chlorure de magnésium.

On traite par l'eau la masse refroidie ; on lave par décantation à

grande eau, en éliminant les parties légères restant en suspension ; puis on fait bouillir avec de l'acide acétique étendu jusqu'à dissolution complète des lames irrégulières qui sont mélangées aux beaux cristaux octaédriques de titanate de magnésie.

Le titanate bimagnésien cristallise dans le système régulier ; les cristaux octaédriques sont plus durs que le verre et très éclatants ; leur densité est égale à 3,52.

Titanate ferreux, $TiO^3 \cdot 2FeO$. — Pour le préparer, on mélange dans un creuset de platine 2 parties d'acide titanique, 5 parties de protofluorure de fer et un grand excès de chlorure de sodium, et on chauffe au rouge pendant quelques heures, en ayant soin d'envelopper le creuset en platine d'un second creuset en terre. Après refroidissement, on traite par l'eau pour dissoudre le chlorure de sodium et enlever mécaniquement le fluorure de fer. Après traitement à l'eau bouillante et aux acides étendus, il reste de très beaux cristaux, qui réfléchissent la lumière comme l'acier, de couleur pourpre foncé, d'une densité égale à 4,37.

Titanate de manganèse, $TiO^3 \cdot 2MnO$. — Il s'obtient en cristaux assez nets en chauffant un mélange d'acide titanique et de fluorure manganéux ($MnFl^3$).

M. Hautefeuille a également reproduit artificiellement l'acide titanique anhydre sous ses trois formes naturelles : le rutile, la brookite et l'analase.

On obtient l'acide titanique en cristaux mesurables en décomposant incomplètement au rouge vif, par l'acide chlorhydrique, du titanate de potasse mélangé à du chlorure de potassium. Le mélange, placé dans une grande nacelle en platine, est chauffé dans un tube en terre réfractaire dans un courant d'acide chlorhydrique dilué par une grande quantité d'air sec.

Le rutile aciculaire a été obtenu en décomposant par l'eau à haute température le chlorure de titane et en soumettant à l'action de l'acide chlorhydrique le bain liquide résultant de la fusion d'un fluorure alcalin ou du spath fluor avec l'acide titanique.

La variété de rutile connue sous le nom de *rutile laminaire*, rencontrée à New-Jersey, se sépare lorsqu'on traite par l'acide chlorhydrique gazeux une dissolution d'acide titanique dans le fluosilicate de potasse fondu au rouge, ou dans un mélange de silice et de chlorure de calcium également fondu.

La sagénite artificielle résulte de l'action du gaz chlorhydrique sur un mélange de 2 parties d'acide titanique, 10 parties de silice, 25 parties de fluosilicate de potasse chauffé au rouge vif. Elle se présente sous la forme de petites aiguilles implantées de champ sur un squelette de silice.

L'acide titanique trimétrique, dont les trois variétés naturelles sont la brookite de l'Oural, l'arkansite des États-Unis et la brookite lamelliforme, a été reproduit sous ces trois formes :

En décomposant le fluorure titanique, TiF_4 , par la vapeur d'eau à une température comprise entre 800 et 1200°, on obtient des cristaux d'acide titanique qui rappellent ceux des mines de Miask dans les monts Ourals.

Lorsqu'on décompose au rouge sombre par l'acide chlorhydrique un mélange d'acide titanique, de silice et de fluosilicate de potasse fondu dans un creuset de charbon de cornue, on obtient des cristaux trimétriques d'acide titanique rappelant ceux de l'arkansite.

Enfin la brookite lamelliforme prend naissance lorsqu'on chauffe au rouge pendant 1 heure, dans un creuset de platine, un mélange de 1 partie d'acide titanique, 5 parties de silice, 12 parties de fluosilicate de potasse. On laisse tomber le feu, et lorsque la température s'est abaissée au rouge sombre, on fait arriver dans le creuset un mélange d'air et d'acide chlorhydrique. La cristallisation de l'acide titanique se produit pendant que le bain en fusion dégage du fluorure de silicium. On lave à grande eau et par de l'acide fluorhydrique étendu.

L'anatase peut être reproduite, avec une perfection de forme remarquable, en décomposant le fluorure de titane par la vapeur d'eau à une température peu élevée.

Sphène, $TiO_2 \cdot SiO_2 \cdot CaO$. — Le sphène ou silicotitanate de chaux est le plus abondant des minéraux de titane contenus dans les filons titanifères. Pour préparer ce minéral, M. Hautefeuille emploie le procédé suivant : 3 parties de silice et 4 parties d'acide titanique sont placés dans un grand creuset de platine, que l'on achève de remplir avec du chlorure de calcium fondu. Le creuset de platine, fermé par son couvercle et placé dans un creuset de terre luté, est chauffé pendant environ 1 heure à une température élevée. Après refroidissement, on traite par l'eau chaude acidulée à l'acide chlorhydrique.

En épuisant par l'eau le produit de la fusion d'un mélange d'acide titanique, d'acide silicique et de carbonate de potasse, on trouve un résidu insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, qui, d'après sa composition, peut être envisagé comme un silicotitanate de potasse.

Acide pertitanique. — L'acide pertitanique se forme par l'action de l'eau oxygénée sur les solutions de l'acide titanique dans les acides minéraux (acides chlorhydrique et sulfurique). Nous avons vu que l'eau oxygénée colore ces solutions en rouge orangé plus ou moins foncé. Ce peroxyde, que l'on peut précipiter par l'ammoniaque de ces solutions acides, se présente sous la forme d'une matière amorphe jaune-brun.

Comme il n'est guère stable en présence des alcalis, on n'a pas pu préparer de sels dans lesquels il jouerait le rôle d'acide.

ACIDES STANNIQUES; STANNATES ET MÉTASTANNATES.

Anhydride stannique ou *bioxyde d'étain*, SnO_2 . — L'acide stannique anhydre représente le principal minéral d'étain, connu sous le nom de *cassitérite*. On le rencontre dans la nature en cristaux colorés en brun clair ou en brun presque noir.

Ces cristaux ont la forme du prisme quadratique; leur éclat est adamantin. Ils sont quelquefois transparents; le plus souvent seulement translucides et même opaques. L'acide stannique est infusible, inattaquable par les acides; il se réduit aisément au chalumeau, en donnant des globules métalliques. Densité 6,96.

Le bioxyde d'étain anhydre se rencontre aussi à l'état de masses amorphes et concrétionnées; c'est un minéral de filons ou d'alluvions.

Lorsqu'on calcine le bioxyde amorphe dans un courant d'acide chlorhydrique, on l'obtient à l'état de cristaux qui reproduisent la forme de la cassitérite, qui est aussi celle du rutile.

En décomposant au rouge, par la vapeur d'eau, le tétrachlorure d'étain, on observe la production de cristaux de bioxyde d'étain dérivés d'un prisme orthorhombique, isomorphes avec la brookite.

La calcination des hydrates stanniques fournit l'anhydride sous la forme d'une poudre jaune et dure.

Hydrates stanniques. — Les hydrates stanniques ont été l'objet de travaux importants, parmi lesquels figurent en première ligne ceux de M. Fremy.

Berzelius a montré le premier que l'acide stannique (hydrate stannique) se présente avec des propriétés tout à fait différentes selon son mode de préparation. Ainsi l'acide obtenu en attaquant l'étain par l'acide nitrique diffère sous beaucoup de rapports de celui qui provient de la décomposition du perchlorure d'étain. M. Fremy a conservé au dernier corps le nom d'*acide stannique* et distingue le premier en le désignant sous le nom d'*acide métastannique*.

ACIDE STANNIQUE ET STANNATES.

1° *Acide stannique*, $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Berzelius l'a obtenu en décomposant par un alcali une solution aqueuse de perchlorure d'étain. M. Fremy le prépare en traitant la même solution par du carbonate de chaux ou du carbonate de baryte; dans ce cas, l'acide stannique se

précipite sous forme gélatineuse et se laisse laver assez rapidement sur un filtre. Obtenu ainsi, il est immédiatement soluble dans l'acide chlorhydrique; il est soluble dans l'acide sulfurique même étendu, mais la dissolution se décompose par l'ébullition et laisse déposer tout l'acide stannique dissous.

Lorsqu'on dissout l'acide stannique dans un alcali et qu'on précipite le sel par un acide, on obtient un précipité soluble dans l'ammoniaque, tandis qu'avant sa dissolution dans les alcalis l'acide stannique était insoluble dans l'ammoniaque. Le précipité perd du reste sa solubilité dans l'ammoniaque par le fait d'une ébullition de quelques instants avec l'eau.

L'acide stannique précipité d'une solution de stannate alcalin au moyen d'un acide, lavé et séché dans le vide, a une composition représentée par la formule $\text{SnO}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$ ou SnO^3H^2 .

L'acide stannique se dissout à froid dans les lessives alcalines caustiques, avec lesquelles il forme des sels solubles, facilement cristallisables.

Stannate de potasse, $\text{SnO}^3 \cdot \text{K}^2\text{O} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — Sel incolore, très soluble dans l'eau. 100 parties d'eau en dissolvent à 20° 110,5 parties; très caustique et alcalin, insoluble dans l'alcool. Ses dissolutions concentrées sont précipitées par un grand nombre de sels solubles, notamment par les sels alcalins. Il cristallise assez facilement en formes rhomboédriques, à facettes courbes, qui n'attirent que très lentement l'humidité de l'air.

Le stannate de potasse peut être préparé de diverses manières : 1° On dissout dans la potasse l'acide stannique qui provient de la décomposition du perchlorure d'étain par du carbonate de chaux; on emploie un excès de potasse. Par concentration de la liqueur, il se dépose de très beaux cristaux.

2° On dissout dans la potasse l'acide métastannique préparé par l'action de l'acide nitrique sur l'étain, et on calcine le sel dans un creuset d'argent avec un grand excès de potasse. La masse cristalline reprise par l'eau, après refroidissement, donne par l'évaporation de beaux cristaux de stannate. On reconnaît que la transformation du métastannate d'abord formé en stannate, sous l'influence d'un excès de potasse à température élevée, est complète, lorsque le précipité gélatineux formé par l'acide sulfurique dans la solution aqueuse d'une prise d'essai prélevée sur la masse fondue se dissout immédiatement dans l'acide chlorhydrique concentré.

Stannate de soude, $\text{SnO}^3 \cdot \text{Na}^2\text{O} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — Sel blanc, cristallisé en tables hexagonales, isomorphe avec le stannate de potasse; il est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau bouillante. 100 parties d'eau

dissolvent 67,4 parties de sel à 0°, et seulement 61,3 parties à 20°; insoluble dans l'alcool.

Le stannate de soude se prépare comme celui de potasse, soit en dissolvant dans un excès de lessive caustique de soude l'acide stannique obtenu avec le perchlorure d'étain et le carbonate de chaux, soit en calcinant au creuset d'argent l'acide métastannique avec un excès de soude caustique. La masse cristalline se dissout entièrement dans l'eau: en portant le liquide à l'ébullition, le stannate de soude, moins soluble à chaud qu'à froid, se sépare en masse cristalline; celle-ci, redissoute dans l'eau, donne par évaporation lente de très beaux cristaux de stannate de soude.

Les solutions de stannates de soude et de potasse donnent, avec les dissolutions métalliques, des précipités qui doivent être considérés comme des stannates insolubles.

Stannate d'ammoniaque, $\text{SnO}^2 \cdot (\text{AzH}^4)^2\text{O}$. — Sel soluble dans l'eau, mais peu soluble dans les solutions salines et dans l'ammoniaque; desséché à l'air, il perd de l'ammoniaque et laisse une masse gommeuse constituée par un stannate acide, $\text{SnO}^2 \cdot [\text{II} \cdot \text{AzH}^4]\text{O}$.

Il se précipite par addition de sel ammoniac à une solution de stannate de potasse; le précipité est ensuite lavé avec de l'eau ammoniacale.

Stannate de chaux, $\text{SnO}^2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Sel peu soluble qui se précipite difficilement. On l'obtient anhydre, en petites aiguilles cristallines, en fondant de l'acide stannique avec de la chaux.

Les stannates de baryte ($\text{SnO}^2 \cdot \text{BaO}$), de magnésie ($\text{SnO}^2 \cdot \text{MgO}$), de manganèse ($\text{SnO} \cdot \text{MnO}$), de cobalt ($\text{SnO}^2 \cdot \text{CoO}$), de cuivre ($\text{SnO}^2 \cdot \text{CuO}$), de plomb ($\text{SnO}^2 \cdot \text{PbO}$), etc., s'obtiennent par double décomposition, sous forme de précipités, tantôt anhydres, tantôt hydratés. Leur histoire chimique n'offre qu'un intérêt restreint.

ACIDE MÉTASTANNIQUE ET MÉTASTANNATES.

1° *Acide métastannique*, $5\text{SnO}^2 \cdot \text{H}^2\text{O} + 4\text{Aq}$. — Il prend naissance toutes les fois que l'on attaque l'étain métallique par l'acide azotique concentré, sous la forme d'une poudre blanche, cristalline, insoluble dans l'eau et dans les acides étendus.

L'acide stannique desséché dans le vide se transforme peu à peu en acide métastannique, en perdant sa solubilité dans l'acide azotique et la propriété de se convertir en chlorure stannique sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré. Lorsqu'on dissout l'acide métastannique hydraté dans la potasse ou la soude, on obtient un sel qui, décomposé par un acide, laisse précipiter de l'acide métastannique gélatineux,

présentant quelques-uns des caractères de l'acide métastannique avant sa dissolution dans les alcalis, notamment en ce qui concerne l'action de l'acide chlorhydrique, mais qui en diffère par sa solubilité en toutes proportions dans l'ammoniaque, tandis que l'acide métastannique ordinaire est complètement insoluble dans ce réactif. Ce précipité, soluble dans l'ammoniaque, étant bouilli quelque temps dans l'eau, perd sa solubilité dans l'ammoniaque. Nous avons déjà signalé un fait analogue concernant l'acide stannique.

L'acide métastannique chauffé avec de l'acide sulfurique concentré s'y dissout en forte proportion, en donnant naissance à une combinaison très soluble dans l'alcool et dans l'eau. La solution aqueuse de ce composé est détruite par l'ébullition et laisse précipiter de l'acide métastannique.

L'acide métastannique, mis en digestion à chaud avec un excès d'acide chlorhydrique concentré, se combine avec lui. Le composé est insoluble dans l'acide chlorhydrique, mais se dissout lorsqu'on ajoute de l'eau, après avoir séparé l'excès d'acide chlorhydrique. L'acide stannique se dissout au contraire facilement, même dans l'acide chlorhydrique concentré.

Les solutions chlorhydriques des deux hydrates (hydrate stannique et hydrate métastannique) se distinguent l'une de l'autre par le caractère suivant : la solution stannique soumise à la distillation se comporte comme une solution de perchlorure d'étain ; au début, il distille de l'eau et un peu d'acide chlorhydrique, puis il passe du perchlorure d'étain et de l'acide chlorhydrique, et il ne reste à la fin que très peu d'oxyde d'étain comme résidu. La solution chlorhydrique d'acide métastannique ne donne à la distillation que de l'eau et de l'acide chlorhydrique, avec tout au plus des traces de chlorure stannique ; il se sépare de l'hydrate métastannique, qui reste dans la cornue ; la solution ne renferme donc pas de chlorure stannique, mais un chlorhydrate métastannique, une espèce de chlorhydrine, telle que $\text{Sn}^{\text{V}}\text{O}^{\text{V}}\text{Cl}^{\text{I}} \cdot 4\text{H}^{\text{I}}\text{O}$, qui se saponifierait par l'ébullition avec l'eau en reproduisant $\text{Sn}^{\text{V}}\text{O}^{\text{V}}(\text{OH})^{\text{I}} \cdot 4\text{H}^{\text{I}}\text{O}$.

Un contact prolongé, surtout à chaud, de l'acide métastannique dissous dans l'acide chlorhydrique avec l'acide chlorhydrique donne lieu à la transformation en chlorure stannique.

Les solutions chlorhydriques des deux hydrates donnent toutes deux avec l'ammoniaque, ajoutée peu à peu, de volumineux précipités blancs, qui offrent l'un vis-à-vis de l'autre les caractères distinctifs des acides stannique et métastannique. Ces précipités sont solubles dans un excès d'ammoniaque lorsqu'ils ont été formés dans une liqueur étendue. Dans le cas contraire, la présence du sel ammoniac en solution un peu chargée empêche la solution. Il résulte de là que, si à des solutions chlorhy-

driques très étendues de l'un et de l'autre hydrate on ajoute en une fois un grand excès d'ammoniaque, on ne forme pas de précipité.

La présence d'une quantité suffisante d'acide tartrique dans la solution chlorhydrique d'hydrate stannique empêche la précipitation de ce dernier corps par l'ammoniaque; il n'en est pas de même pour la solution chlorhydrique d'acide métastannique, qui conserve la propriété de précipiter par l'ammoniaque. La solution chlorhydrique d'acide stannique étant additionnée d'un excès de nitrate d'argent, le précipité blanc volumineux formé se dissout entièrement dans un excès d'ammoniaque, tandis qu'avec la solution chlorhydrique d'acide métastannique il reste, dans les mêmes conditions, un résidu d'acide métastannique. Ce caractère différentiel n'est pas aussi sûr que le précédent.

Une addition de protochlorure d'étain ne produit aucun changement apparent dans une solution chlorhydrique d'acide stannique, tandis qu'elle colore en jaune une solution chlorhydrique d'acide métastannique.

Les solutions chlorhydriques d'acide stannique ne sont pas précipitées par l'acide sulfurique¹; celles de l'acide métastannique fournissent des précipités volumineux par ce réactif, même en présence d'un excès d'acide chlorhydrique. Ces précipités, bien lavés à l'eau, laissent un résidu d'acide métastannique.

L'acide chlorhydrique concentré ne précipite pas les solutions chlorhydriques d'acide stannique; celles de l'acide métastannique sont, au contraire, précipitées par l'acide chlorhydrique et l'acide azotique.

Les deux solutions chlorhydriques suffisamment étendues se laissent précipiter par l'ébullition de l'hydrate, l'une donnant de l'hydrate stannique, l'autre de l'hydrate métastannique. Avec des solutions concentrées, celle de l'acide métastannique donne un trouble.

Un grand nombre de sels solubles (sulfate de soude, azotate d'ammoniaque, etc.) précipitent les hydrates stannique et métastannique dissous dans l'acide chlorhydrique.

Les alcalis caustiques dissolvent les deux hydrates (stannique et métastannique); le dernier se dissout moins rapidement que le second, et ses solutions alcalines sont précipitées par un excès d'alcali caustique concentré, à cause de l'insolubilité des métastannates alcalins dans les lessives caustiques concentrées.

L'hydrate métastannique, desséché dans l'air sec, à la température ordinaire, contient $5\text{SnO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; sous cette forme, il est complètement insoluble dans l'ammoniaque.

¹ 1. Cependant, si elles sont très diluées, il peut s'y former un précipité par l'acide sulfurique étendu, mais il offre les caractères de l'hydrate stannique.

Desséché dans le vide sec, il perd 5 molécules d'eau et se change en un second hydrate métastannique, $5\text{SnO}^2 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$, qui devient $5\text{SnO}^2 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ à 130° et $5\text{SnO}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ à 160° . Jusqu'ici il n'a pas encore perdu les propriétés essentielles de l'acide métastannique. Ainsi, dissous dans un alcali, il donne une liqueur qui, précipitée par un acide, fournit de l'acide métastannique insoluble dans l'acide azotique et soluble dans l'ammoniaque.

Les acides stannique et métastannique séchés dans le vide, à la température ordinaire, ont donc la même composition : $\text{SnO}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$, $5\text{SnO}^2 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ ou $5(\text{SnO}^2 \cdot \text{H}^2\text{O})$.

La raison pour laquelle on a adopté pour l'hydrate métastannique la formule $5\text{SnO}^2 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$, au lieu de la formule simple $\text{SnO}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$ de l'hydrate stannique, réside dans la capacité de saturation des deux acides, capacité qui est bien différente. En effet, les stannates ont pour formule générale $\text{SnO}^2 \cdot \text{M}^2\text{O}$, tandis que les métastannates correspondent au type $5\text{SnO}^2 \cdot \text{M}^2\text{O} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$.

Métastannate de potasse, $5\text{SnO}^2 \cdot \text{K}^2\text{O} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. — On prépare le métastannate de potasse en dissolvant à froid l'acide métastannique dans une lessive étendue de potasse caustique. On ajoute ensuite à cette dissolution des fragments de potasse caustique qui déterminent la précipitation du métastannate sous la forme d'un précipité blanc et grenu. La liqueur alcaline est décantée et le dépôt est mis à égoutter sur des plaques en porcelaine dégraissée, en couches assez minces. Le sel est ensuite séché à 130° ; il se présente alors à l'état d'une masse résineuse, transparente, entièrement soluble dans l'eau; la solution possède une réaction alcaline et ne cristallise pas par concentration. Les acides y déterminent un précipité d'acide métastannique, insoluble dans l'acide azotique.

Chauffé avec un excès de potasse caustique, le métastannate se convertit entièrement en stannate; la transformation s'opère même à la température ordinaire, au bout d'un temps assez long.

La précipitation du métastannate de potasse par un excès de potasse caustique est à peu près complète, et il ne reste que très peu d'étain dans le liquide surnageant le dépôt grenu.

On peut préparer le même sel - en ajoutant de l'acide azotique à une solution de stannate de potasse, en quantité suffisante pour saturer les trois quarts de l'alcali et en précipitant par l'alcool; le précipité floconneux se dessèche à l'état d'une masse gommeuse transparente.

Le métastannate de potasse chauffé au rouge se décompose. En reprenant la masse par l'eau on enlève du stannate de potasse, en laissant de l'anhydride stannique insoluble.

Métastannate de soude, $5\text{SnO}^2 \cdot \text{Na}^2\text{O} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. — Il se prépare comme le sel de potasse, en faisant réagir à froid une dissolution concentrée de soude caustique sur l'acide métastannique. Il est à peine soluble dans l'eau, blanc, grenu et cristallin, facile à dessécher sur la porcelaine déglacée.

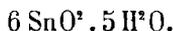
Il est entièrement soluble dans une grande quantité d'eau froide. Sous l'influence de la chaleur, l'eau décompose entièrement le métastannate de soude en acide métastannique, qui se précipite, et en soude caustique. L'expérience peut être effectuée de la manière suivante : on projette dans l'eau bouillante du métastannate de soude dont on a préalablement constaté l'entière solubilité dans l'eau froide ; on obtient ainsi une solution de soude caustique, ne contenant pas trace d'acide métastannique. Ce résultat est dû à la facile déshydratation du sel sous l'influence de la chaleur, déshydratation qui ne peut se produire sans amener sa complète destruction.

Les autres métastannates sont insolubles ; ils s'obtiennent par précipitation, et contiennent, comme les sels alcalins, une certaine proportion d'eau, qu'on ne peut leur enlever sans déterminer en même temps leur décomposition.

Nous citerons particulièrement le métastannate de protoxyde d'étain, que l'on obtient facilement, d'après M. Fremy, en mettant en présence de l'acide métastannique et du protochlorure d'étain. Il se sépare de l'acide chlorhydrique, et il se forme un sel jaune. La production de ce sel coloré constitue un bon réactif de l'acide métastannique.

On peut aussi envisager le métastannate stanneux comme un oxyde particulier de l'étain. Séché à 140° dans un courant d'acide carbonique ou d'azote, il perd son eau et devient brun-noirâtre ; il renferme alors, d'après Tscherniak, Sn^6O^{15} . La potasse le dissout en se colorant en jaune ; mais la solution se décolore à chaud et renferme alors du métastannate et du stannite alcalin.

Suivant les indications de H. Schiff, l'hydrate jaune formé par l'action du chlorure stanneux sur l'acide métastannique aurait pour formule $\text{Sn}^7\text{O}^{15} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$, et serait le sel stanneux d'un hydrate stannique,



M. Musculus a signalé l'existence d'autres hydrates stanniques, intermédiaires entre les hydrates : stannique, $\text{SnO}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$, et métastannique $5\text{SnO}^2 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. Il a été guidé dans leur recherche par les considérations suivantes :

L'acide stannique ordinaire, $\text{SnO}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$, se transforme rapidement en acide métastannique quand on le chauffe à 140° , ou quand on le fait

bouillir avec l'eau. La même transformation a lieu quand il est dissous dans l'acide chlorhydrique dilué. M. Musculus a pensé qu'en arrêtant la marche de cette métamorphose avant qu'elle soit complète et en soumettant l'hydrate à différents réactifs, on trouverait peut-être des propriétés n'appartenant ni à l'un ni à l'autre des deux hydrates connus.

D'un autre côté, on sait que, sous l'influence de la potasse caustique ou de l'acide chlorhydrique concentré, l'acide métastannique est ramené à l'état d'acide stannique ordinaire. En modérant convenablement la réaction, on doit pouvoir obtenir également des hydrates intermédiaires. L'expérience a confirmé ces prévisions. L'hydrate stannique préparé en précipitant à froid par un léger excès d'acide chlorhydrique une solution de stannate de potasse est gélatineux; rapidement lavé sur un filtre et égoutté sur des doubles de papier joseph, il est entièrement soluble dans les acides chlorhydrique et azotique concentrés. Une solution de potasse caustique au dixième le dissout rapidement; l'addition à cette solution de fragments de potasse caustique produit un précipité cristallin.

Ce même hydrate, conservé sous l'eau pendant quelques heures, à une température tiède, change de caractères. Il devient insoluble dans l'acide azotique concentré, tout en conservant sa solubilité dans l'acide chlorhydrique et dans la potasse caustique. De plus, le précipité formé par addition de potasse solide à la solution potassique n'est plus cristallin et apparaît plus facilement.

Au bout de quelques jours, l'hydrate gélatineux, continuant à subir des transformations, est devenu insoluble dans l'acide azotique concentré, qui le précipite même de la solution alcaline, ce qui n'arriverait pas avec l'hydrate stannique fraîchement séparé. Il est également devenu insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré, incomplètement soluble dans la potasse au dixième; la solution formée précipite abondamment par addition de très peu de potasse solide. A partir de ce point, on voit apparaître les propriétés caractéristiques de l'acide métastannique.

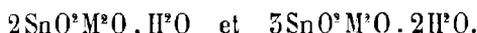
En résumé, l'hydrate stannique devient de moins en moins soluble, d'abord dans l'acide azotique, puis dans l'acide chlorhydrique, et finalement, lorsqu'il est converti en acide métastannique, il a perdu sa solubilité dans l'acide chlorhydrique même dilué. Sa solubilité dans une solution de potasse caustique s'affaiblit de la même manière.

D'après les analyses effectuées et la mesure de leur capacité de saturation établie par la méthode employée par M. Fremy pour l'acide métastannique, Musculus attribue aux deux hydrates intermédiaires,

obtenus et caractérisés comme il est dit plus haut, les formules



les sels seraient



On arrive à des résultats analogues en suivant la marche inverse, c'est-à-dire en revenant progressivement de l'acide métastannique à l'acide stannique, sous l'influence de la potasse caustique ou de l'acide chlorhydrique.

ZIRCONATES.

La zircone, ZrO^2 , le seul oxyde que forme le zirconium, a des tendances plutôt basiques qu'acides, bien qu'elle puisse former des combinaisons avec les oxydes alcalins et alcalino-terreux. Nous la décrivons en son lieu et place avec les oxydes basiques, et nous nous bornerons à quelques indications sur les zirconates.

Les zirconates alcalins et alcalino-terreux se préparent en fondant la zircone avec les bases correspondantes. Ils sont insolubles dans l'eau ou décomposables par cet agent.

Le zirconate de sodium, $\text{ZrO}^2 \cdot 2\text{Na}^2\text{O}$, a été obtenu en calcinant pendant longtemps un mélange de zircone et d'un excès de carbonate de soude. 1 molécule de zircone déplace 2 molécules d'acide carbonique. La masse traitée par l'eau se décompose en soude, qui se dissout, et en un zirconate acide, $8\text{ZrO}^2 \cdot \text{Na}^2\text{O} + 12\text{H}^2\text{O}$, qui reste insoluble, sous forme de lamelles hexagonales.

Le zirconate neutre, $\text{ZrO}^2 \cdot \text{Na}^2\text{O}$, est une masse cristalline, décomposable par l'eau, que l'on prépare en calcinant un mélange de 1 molécule de zircone et de 1 molécule de carbonate de soude.

Le zirconate de chaux constitue une poudre cristalline, brillante, obtenue en chauffant au rouge vif, pendant 5 à 6 heures, du zircon (silicate de zircone) avec du chlorure de calcium. On reprend la masse refroidie par l'acide chlorhydrique étendu, qui laisse à l'état insoluble le zirconate de chaux.

Pour préparer le zirconate de magnésie, on chauffe au blanc, pendant 1 heure, dans un creuset de platine, un mélange de zircon et de chlorure de magnésium anhydre, et on lave à l'acide chlorhydrique dilué. C'est une poudre cristalline, composée de cristaux prismatiques de zirconate de magnésie mélangés avec des cristaux octaédriques de périclase (MgO cristallisée).

CHAPITRE III

COMBINAISONS DES MÉTAUX ALCALINS

Les métaux alcalins sont monovalents dans la plupart de leurs combinaisons. On peut les partager en deux groupes, en tenant compte de leurs analogies, et surtout de celles de leurs composés salins, au point de vue de l'isomorphisme et de la solubilité.

1^{er} groupe : potassium, rubidium, césium, ammonium.

2^e groupe : sodium, lithium.

CHLORURES ALCALINS.

Propriétés communes. — Ils sont solides, cristallisables, à éclat salin, solubles dans l'eau, fusibles vers le rouge sombre et volatils à température assez élevée, indécomposables par la chaleur, indécomposables par l'hydrogène et par l'oxygène au rouge.

L'acide sulfurique les convertit en sulfates et en bisulfates, avec mise en liberté d'acide chlorhydrique.

Leurs caractères analytiques sont ceux des chlorures solubles, indiqués plus haut (page 118).

Chlorure de potassium, ClK. — Il cristallise en cubes anhydres, quelquefois en octaèdres, lorsque la solution contient de la potasse libre. Sa saveur est salée. Densité = 1,986. Il décrépité lorsqu'on le chauffe sans pulvérisation préalable. Ce sel est assez soluble dans l'eau ; 100 parties d'eau dissolvent :

A 0°.	27,09	parties de chlorure de potassium.
A 10°.	31,23	—
A 20°.	34,31	—
A 30°.	37,375	—
A 40°.	40,120	—
A 50°.	42,860	—
A 60°.	43,475	—

On voit que de dix en dix degrés l'augmentation de la solubilité est à peu près la même, mais qu'elle subit néanmoins une diminution progressive.

La solubilité du chlorure de potassium dans l'alcool est assez faible; elle varie avec l'état d'hydratation de ce dissolvant, comme le montre le tableau suivant :

Degrés alcoométriques.	0	10	20	30	40	50	60	80
Quantité de chlorure dissous dans 100 parties de solution.	24,6	19,8	14,7	10,7	7,7	6,0	2,8	0,48

Le chlorure de potassium fond au rouge sombre et se volatilise au rouge vif.

Préparation. — Le chlorure de potassium est un produit naturel assez répandu. Il se trouve généralement associé à plus ou moins d'autres sels solubles, alcalins ou alcalino-terreux, tels que chlorures, sulfates, carbonates, bromures, iodures, azotates, dans les eaux de source, de rivière, dans certaines eaux minérales, dans l'eau de mer, dans le sol et les végétaux terrestres et marins, et enfin dans certains gisements, dont ceux de Stassfurt et des régions voisines offrent le type le plus parfait.

Autrefois on retirait presque exclusivement le chlorure de potassium et les autres sels de potasse des cendres des végétaux terrestres et marins; des salins de betteraves, du suint des moutons et enfin des eaux mères des marais salants.

La plupart de ces exploitations sont devenues très secondaires et ont perdu la majeure partie de leur importance à la suite de la découverte et de l'utilisation des mines de Stassfurt.

Les gisements de Stassfurt se composent d'une série de couches salines superposées dans lesquelles l'analyse révèle la présence de sels de plus en plus solubles à mesure que l'on se rapproche de la surface, en s'élevant des couches les plus profondes à celles qui avoisinent le sol.

On peut admettre, d'après cela, que les mines salées de Stassfurt tirent leur origine du dessèchement progressif d'un lac salé alimenté pendant longtemps par l'eau de la mer. L'ordre de superposition des dépôts est en effet le même que celui des salins de la Méditerranée et des lacs salés de notre époque.

L'étage inférieur est formé par des couches de sel gemme alternant avec de minces dépôts de sulfate de chaux anhydre (anhydrite).

Viennent ensuite des couches de sel gemme de plus en plus impur, mélangé à des sels plus solubles que le chlorure de sodium, ainsi qu'à la *polyhalite* ou sulfate triple de chaux, de magnésie et de potasse, $2\text{S O}^{\text{t}} \text{Ca} . \text{SO}^{\text{t}} \text{Mg} . \text{SO}^{\text{t}} \text{K}^{\text{s}} . \text{H}^{\text{s}} \text{O}$.

La troisième région présente surtout de la *kiesérite* ou sulfate de magnésie monohydraté, $\text{SO}^4 \text{Mg} \cdot \text{H}^2 \text{O}$, sel peu soluble.

Plus haut se trouve l'étage de la *carnallite* ou chlorure double de potassium et de magnésium, $\text{Cl K} \cdot \text{Cl}^2 \text{Mg} \cdot 6 \text{H}^2 \text{O}$, dont les couches alternent avec celles de la *kiesérite* et de sel gemme fortement souillé par des matières bitumineuses. Au-dessus de la *carnallite* se placent des dépôts de sels déliquescents, tels que le chlorure double de calcium et de magnésium, $\text{Ca Cl}^2 \cdot 2 \text{Cl}^2 \text{Mg} \cdot 12 \text{H}^2 \text{O}$, que l'on peut envisager comme de la *carnallite* calcaire, Ca Cl^2 remplaçant 2K Cl .

La *carnallite*, appelée aussi *kalisalz*, est exploitée sur une grande échelle à Stassfurt et aux environs pour l'extraction du chlorure de potassium.

Telle qu'elle sort de la mine, elle renferme pour 100 :

Chlorure de potassium.	16
Chlorure de magnésium.	20
Chlorure de sodium.	25
Sulfate de magnésie.	10
Eau et impuretés.	29

Les chlorures de potassium et de magnésium se trouvent dans le rapport de molécules égales, comme dans la *carnallite*. On peut donc admettre que le produit brut est un mélange de ce minéral avec du sel marin et du sulfate de magnésie.

La fabrication du chlorure de potassium comprend les opérations suivantes : 1° dissolution du sel brut; 2° évaporation de la solution et cristallisation du chlorure de potassium et de la *carnallite* artificielle; 3° extraction du chlorure de potassium contenu dans la *carnallite* artificielle; 4° purification du sel.

Le sel brut est réduit en fragments de diverses grosseurs au moyen de meules ou d'appareils brise-pierres. Élevé à l'étage supérieur, il est versé dans des chaudières de 12 mètres cubes de capacité contenant, au lieu d'eau, une solution bouillante de chlorure de magnésium obtenue, comme nous le verrons, au cours de la fabrication. L'emploi de cette solution saline au lieu d'eau a pour but de diminuer autant que possible la solubilité du sel marin et du sulfate de magnésie. On fait arriver en même temps de la vapeur dans la chaudière. Dans ces conditions, on dissout surtout du chlorure de potassium et du chlorure de magnésium, en laissant la majeure partie du chlorure de sodium et de la *kiesérite*. Les solutions d'une densité de 1,32 sont abandonnées à clarification, puis coulées dans des cristallisoirs en tôle. Après 2 ou 3 jours, il se sépare du chlorure de potassium mélangé de chlorure de sodium. Dans certaines fabriques, on diminue la quantité de chlorure de sodium déposé en ajoutant à

la liqueur une certaine quantité d'eau. L'eau mère de ce premier dépôt est concentrée assez loin pour amener, après refroidissement, la séparation de la majeure partie du chlorure de potassium sous forme de carnallite artificielle $\text{Cl K} \cdot \text{Cl}^2 \text{Mg} \cdot 6 \text{H}^2 \text{O}$.

Il ne reste guère dans la liqueur que 1 pour 100 du chlorure potassique initial.

La carnallite artificielle dissoute dans l'eau bouillante fournit par refroidissement une seconde précipitation de chlorure de potassium et donne une eau mère chargée de chlorure de magnésium. C'est cette eau mère que l'on emploie en guise d'eau pour dissoudre le sel brut.

Les deux sortes de dépôts de chlorure potassique sont purifiés par lavages à l'eau froide, qui élimine le chlorure de magnésium et une partie du chlorure de sodium. Le chlorure lavé est ensuite séché, broyé et livré au commerce. Les eaux de lavage sont également utilisées pour dissoudre la carnallite brute.

Ces méthodes reposent sur ce fait qu'une solution chaude et concentrée de chlorure de potassium, contenant un excès de chlorure de magnésium, dépose par refroidissement le premier sel sous forme de carnallite, tandis que l'eau tend à décomposer la carnallite en la transformant en un mélange de chlorure de potassium, qui cristallise seul si la solution est assez saturée, et de chlorure de magnésium. On retire ainsi 75 à 85 pour 100 du chlorure de potassium contenu dans le sel brut.

On a proposé de traiter la solution du sel brut dans l'eau mère de la deuxième cristallisation de chlorure de potassium par du carbonate de chaux, pour précipiter le fer à l'état de peroxyde, puis par du chlorure de calcium pour décomposer le sulfate de magnésie; on augmenterait ainsi les rendements en chlorure de potassium, en évitant la formation de certains sels doubles.

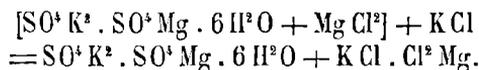
En combinant le traitement de la *kaïnite* avec celui de la *sylvinite*, on arrive à augmenter le rendement en schönite fournie par la kaïnite et à extraire le chlorure de potassium contenu dans la sylvinite.

La kaïnite, dont on trouve des dépôts dans certaines couches des mines de Stassfurt, peut être envisagée comme de la schönite ou sulfate double de potassium et de magnésium, $\text{SO}^4 \text{K}^2 \cdot \text{SO}^4 \text{Mg} \cdot 6 \text{H}^2 \text{O}$, plus du chlorure de magnésium.

La sylvinite contient 70 à 75 pour 100 de chlorure de sodium et 30 à 25 pour 100 de chlorure de potassium.

Une solution chaude de kaïnite est divisée en deux parts. La première, égale au tiers ou à la moitié de la masse totale du liquide, est additionnée à l'ébullition d'assez de sylvinite pour que dans la liqueur il y ait 1 molécule de chlorure de potassium pour 1 molécule de

kainite. On a alors



A cet effet, on emploie 30 à 40 parties de sylvinite pour 100 parties de kainite.

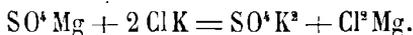
Le liquide obtenu ainsi, séparé du sel marin qui se dépose, est versé dans la deuxième portion de la solution de kainite. Par refroidissement, il se dépose de la schönite $\text{SO}^4\text{K}^2 \cdot \text{SO}^4\text{Mg} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$; ses eaux mères fournissent, après concentration et refroidissement, des cristaux de carnallite.

On a proposé le traitement suivant pour extraire le chlorure de potassium de la carnallite brute. Celle-ci est fondue au four à réverbère avec du feldspath ou du granite; elle se change en silicates d'alumine, de potasse et de magnésic. La masse fondue est coulée en filet mince dans de l'eau qui dissout le silicate de potasse, en laissant insolubles les silicates de magnésie et d'alumine. En mélangeant la solution de silicates alcalins ainsi obtenue avec une solution de carnallite, il se sépare du silicate de magnésie, tandis que du chlorure de potassium reste en solution :



Cette méthode, qui a fait l'objet d'un brevet, ne semble pas pouvoir remplacer celles qui ont été décrites plus haut.

Une partie du chlorure de potassium fabriqué à Stassfurt est convertie sur place en sulfate de potasse, par double décomposition, en présence de l'eau, avec la kiesérite ou sulfate de magnésie :



On doit à Balard, aidé du concours de MM. Merle et Péchiney, un procédé très remarquable pour extraire industriellement les sels de potasse contenus dans les eaux mères des marais salants. Ce procédé, grâce aux perfectionnements économiques qu'il a subis récemment, permet à cette industrie de vivre et de prospérer malgré la redoutable concurrence de Stassfurt.

Voici le procédé tel qu'il a été établi au début :

Les eaux mères des marais salants, évaporées spontanément jusqu'à 28° Baumé et ayant déposé les 4/5 du chlorure de sodium contenu dans l'eau de la mer, sont refroidies artificiellement au moyen de machines frigorifiques Carré, à une température de — 18° centigrades.

Dans ces conditions, le sulfate de magnésie réagit par double décom-

position sur le sel marin; il se forme du chlorure de magnésium, qui est très soluble et du sulfate de soude, qui cristallise. On sépare ainsi, sous la forme d'un produit utilisable, les $\frac{85}{100}$ de l'acide sulfurique.

L'eau mère du sulfate de soude, concentrée à l'ébullition jusqu'à 36° Baumé et séparée du sel marin qui cristallise pendant la concentration, donne par refroidissement des cristaux de carnallite artificielle contenant toute la potasse des eaux mères des marais salants. Cette carnallite est traitée comme à Stassfurt pour en isoler le chlorure de potassium. On a reconnu depuis qu'il est plus économique de laisser les eaux mères des marais salants se concentrer à l'air libre, pendant les chaleurs de l'été, jusqu'à ce qu'elles marquent 35° Baumé. Entre 32 et 35° Baumé elles fournissent un dépôt, appelé *sel mixte*, qui est un mélange de sulfate de magnésie et de chlorure de sodium. Ce sel mixte est redissous dans l'eau et la solution saturée est refroidie à — 4°. On obtient ainsi du sulfate de soude qui cristallise et du chlorure de magnésium qui reste en solution.

Les eaux mères du sel mixte sont recueillies dans de grands bassins étanches. Lorsque en hiver leur température s'est abaissée à + 10° centigrades, elles déposent des quantités notables de sulfate de magnésie. Le liquide est ensuite concentré dans des chaudières et donne par refroidissement des cristaux de carnallite.

Au lieu de concentrer ces eaux dans des chaudières, on peut les évaporer au four Porion jusqu'au point où, déjà à chaud, elles déposent du sel, c'est-à-dire à environ 34° Baumé à 80° de température. Avant d'entrer dans le four Porion, ces liquides sont échauffés par circulation dans des tuyaux qui sont baignés dans la solution chaude de carnallite qu'il s'agit de refroidir.

D'autre part, on concentre à 40° Baumé (chaud), dans des chaudières plates, la solution de chlorure de magnésium obtenue comme produit secondaire. Les deux liqueurs sont mélangées dans des chaudières en tôle de petites dimensions, en employant un excès de solution magnésienne; de là le mélange est déversé au moyen de pompes dans de grands vases cylindriques de 5 mètres de hauteur, dont le fond est formé par une calotte sphérique. Il se sépare, même à chaud, du sel mixte, dont la solubilité est notablement diminuée par la présence du chlorure de magnésium. Le sel mixte déposé est enlevé au moyen d'un puits à godets; l'eau mère donne après refroidissement tout son chlorure de potassium sous forme de carnallite artificielle. Cette carnallite se présente à l'état d'un dépôt sablonneux, qu'il suffit de malaxer pendant quelque temps à froid avec une quantité d'eau limitée pour lui enlever son chlorure de magnésium, en laissant le chlorure de potas-

sium non dissous; mais il est plus avantageux de le traiter d'abord par une lessive provenant du dernier lavage, ce qui élève sa teneur en chlorure de potassium de 20 à 40 pour 100; le sel à 40 pour 100 est ensuite lavé à l'eau froide et amené à une teneur de 65 à 82 pour 100. Ce sont ces eaux de lavage qui servent à enrichir la carnallite de 20 à 40 pour 100, et qui sont ensuite concentrées pour être mélangées avec les eaux mères des marais salants, ayant déposé du sel mixte et du sulfate de magnésie.

Le sel mixte ou mélange de sulfate de magnésie et de chlorure de sodium est, suivant sa composition, additionné de sulfate de magnésie ou de sel marin, afin d'arriver au rapport $SO^4Mg : 2ClNa$ entre les deux sels, puis il est dissous à chaud pour former une solution à 50° Baumé et refroidi à 6°.

Le sulfate de soude cristallisé qui résulte de la double décomposition est égoutté à froid, turbiné et mélangé à 45 pour 100 de son poids de sel mixte. En chauffant le mélange à 80°, il se forme du sulfate de soude anhydre, que l'on turbine à chaud pour séparer la solution de sel mixte formée aux dépens de l'eau de cristallisation.

Traitement des cendres végétales. — Les cendres végétales renferment les oxydes métalliques empruntés au sol ou au milieu ambiant par les végétaux qui s'y développent. Ces oxydes y sont associés à divers acides, dont les uns, tels que les acides phosphorique, silicique, chlorhydrique, fluorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, sulfurique, existaient en nature dans la plante, et dont les autres, tels que l'acide carbonique et en partie l'acide sulfurique, se sont formés pendant la combustion.

Les métaux constitutifs sont : le potassium, le sodium, le calcium, le magnésium, l'aluminium, le fer et, en petites quantités, les métaux alcalins rares (lithium, rubidium, césium).

Les rapports suivant lesquels sont répartis les divers sels (chlorures, sulfates, carbonates, phosphates, etc.) varient avec la nature de la plante, son milieu de développement et la partie soumise à l'incinération. Ainsi, tandis que dans les plantes terrestres la potasse domine et l'emporte sur la soude, c'est l'inverse que l'on observe pour les végétaux marins.

Les plantes, suivant leur espèce, opèrent une véritable sélection parmi les sels qu'elles rencontrent dans leur milieu ambiant. Les cendres des varechs contiennent, proportionnellement aux chlorures, une quantité de bromures et d'iodures bien supérieure à l'eau de mer. C'est ainsi encore que l'on a trouvé dans les salins de betteraves des quantités très appréciables de chlorure de rubidium.

Bien que le chlorure de potassium ne soit pas le principal produit

retiré des cendres, nous décrirons dans son ensemble le travail qu'on leur fait subir pour en extraire les parties utilisables.

Voici d'abord comme type la composition des cendres de bois de hêtre :

1° *Matériaux insolubles dans l'eau et non utilisables.*

(Phosphates, carbonates, sulfates alcalino-terreux et notamment de chaux, silice, oxyde de fer, etc.) 78,75

2° *Matériaux solubles* 21,27

Composés de :

Carbonate de potasse 15,40

Sulfate de potasse 2,27

Carbonate de soude 5,40

Chlorures alcalins 0,20

La cendre, tamisée pour séparer les fragments de charbon, est tout d'abord mouillée et malaxée à la pelle avec une certaine quantité d'eau froide, de manière à en former une pâte consistante, que l'on abandonne pendant quelque temps au contact de l'air, dont l'acide carbonique décompose les silicates alcalins, avec formation de carbonates et mise en liberté de silice. Cette pâte est ensuite uniformément tassée sur le faux-fond, percé de trous et recouvert de paille, de cuves en bois tronconiques renversées et épuisée méthodiquement, d'abord à l'eau froide, puis à l'eau chaude. Les diverses lessives sont ainsi amenées à une teneur de 20 à 25 pour 100 de sels. Le résidu insoluble peut être utilisé comme matière fertilisante, en raison des phosphates alcalino-terreux qu'il contient; on l'emploie aussi dans la fabrication du verre à bouteilles.

Les lessives colorées en brun foncé par des produits ulmiques sont évaporées à feu nu dans des chaudières plates en tôle, que l'on alimente à mesure avec de nouveau liquide jusqu'à ce qu'une prise d'essai se fige par refroidissement en une masse cristalline. A ce moment, on modère le feu, on cesse l'alimentation. Il se dépose alors contre les parois de la chaudière des croûtes cristallines qui augmentent jusqu'à ce qu'enfin tout le produit soit converti en une masse solide, qu'on enlève après refroidissement en la cassant au marteau et au ciseau.

On peut éviter l'adhérence du salin aux parois de la chaudière, et par conséquent l'altération assez fréquente de celle-ci sous l'influence de la surchauffe, en remuant vigoureusement le liquide pendant la seconde phase de l'opération, alors que l'on a cessé l'alimentation de la chaudière par de nouvelles lessives.

Il est possible, dès cette première évaporation, d'éliminer la majeure

partie du sulfate de potasse en amenant la concentration du liquide à un degré convenable et en laissant refroidir. Le sulfate de potasse cristallise en grande partie.

On achève la dessiccation de la potasse brute et l'on détermine la destruction des matières ulmiques par une calcination ménagée faite dans des fours à réverbère convenablement disposés. La sole, de 1 mètre à 1^m,50 de largeur, est chauffée par deux foyers au bois opposés, dont les flammes se rencontrent au milieu de la sole et sortent par l'ouverture de travail pour se rendre dans la cheminée par un conduit spécial disposé au-dessus de cette ouverture.

La chaleur doit être graduée pour éviter la fusion de la masse, son adhérence aux parois de la sole et l'attaque des matériaux siliceux qui la constituent. Pour obtenir ce résultat, on a soin de remuer à la pelle pendant la calcination.

La potasse calcinée à point est retirée du four et abandonnée au refroidissement sur une aire en briques, disposée en avant du four, et enfin emmagasinée dans des fûts bien clos, pour éviter l'hydratation. Ainsi obtenue, la potasse est grisâtre et n'offre plus de parties charbonneuses dans l'intérieur des fragments. Sa composition est variable; généralement elle contient :

68	à 78	pour 100	de carbonate de potasse,
3	à 5	—	de carbonate de soude,
13,5	à 17	—	de sulfate de potasse,
1	à 8	—	de chlorure de potassium,
4	à 8	—	d'eau,
Et environ 2	à 3	—	de matières insolubles.

En traitant la potasse par une quantité limitée d'eau qui dissout surtout le carbonate de potasse et laisse comme résidu séparable le sulfate et le chlorure, évaporant la liqueur clarifiée, séchant et calcinant le résidu, on obtient un produit plus pur, blanc, connu sous le nom de *potasse perlasse*.

Traitement du salin de betteraves. — Les mélasses de betteraves marquant 40 à 42° Baumé sont diluées dans un appareil Kœrting, de manière à les amener à 12° Baumé par addition d'eau ou mieux de vinasse (50 kilogrammes de mélasse exigent environ 150 litres d'eau ou de vinasse). On ajoute au liquide une certaine quantité d'acide sulfurique (5 kilogrammes environ pour 100 kilogrammes de mélasse), afin de neutraliser l'alcalinité du liquide, puis on provoque la fermentation rapide du sucre, en délayant dans le liquide une dose convenable de levure. L'alcool résultant de cette fermentation est distillé dans des appareils spéciaux (appareils Savalle ou autres). Le liquide qui reste porte le nom de *vinasse*. Il marque environ 4° Baumé. Sa réaction

est acide. Il renferme, outre la levure en suspension, des sels ammoniacaux, des substances albuminoïdes, de la bétaine et en général les principes organiques solubles autres que le sucre, ainsi que les sels minéraux contenus dans le suc de betterave. L'évaporation des vinasses s'effectue dans un long four à réverbère à voûte surbaissée, dont la sole est formée par deux cuvettes plates d'inégale grandeur. La première, la plus grande, a une longueur de 14 mètres environ et une profondeur de 35 centimètres; elle est destinée à l'évaporation. La seconde, qui constitue le four à calcination, n'a que 6 mètres de longueur, avec une largeur de 1^m,6 égale à celle de la première sole. La flamme du foyer passe au-dessus de l'autel et, rabattue par la voûte du four qui ne s'élève qu'à 60 centimètres au-dessus de la sole, passe au-dessus du liquide de la sole d'évaporation, puis dans le four à calcination, pour se rendre enfin dans la cheminée d'appel.

Le premier compartiment est alimenté par la vinasse, le second par le liquide concentré provenant de la sole d'évaporation.

La masse noirâtre calcinée contient :

Matières insolubles.	23,00
Sulfate de potasse.	10,07
Chlorure de potassium.	11,61
Carbonate de potasse.	31,40
Carbonate de soude.	23,26

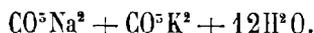
M. C. Vincent a modifié avantageusement l'ancien traitement que nous venons de décrire en opérant la calcination du résidu de l'évaporation des vinasses, non plus dans des fours, mais dans des cornues en tôle analogues à celles qui servent dans la fabrication du charbon de bois. Ce dispositif permet, en effet, de recueillir des produits utiles, tels que l'alcool méthylique, des acides gras volatils, et surtout de l'ammoniaque et de la triméthylamine provenant de la décomposition de la bétaine. La triméthylamine peut à son tour être convertie par un traitement convenable, que nous n'avons pas à décrire ici, en ammoniaque et en chlorure de méthyle. Il reste dans la cornue un charbon poreux retenant les sels minéraux, qui peut être traité de la même façon que le salin de betteraves des fours à calcination.

Le salin de betteraves broyé entre des cylindres cannelés est méthodiquement épuisé par l'eau, de manière à fournir des lessives à 27° Baumé et un résidu insoluble épuisé qui sert comme engrais. La lessive est concentrée à 30° Baumé, en utilisant les chaleurs perdues des foyers. Après refroidissement, elle dépose la majeure partie du sulfate de potasse. Ce sel, dragué, égoutté et lavé pour enlever l'eau mère, contient 80 pour 100 de sulfate réel, ainsi que du carbonate de potasse

et des matières organiques; il est converti en carbonate de potasse par le procédé Leblanc.

L'eau mère à 50° Baumé est amenée à 42° Baumé dans des chaudières de 90 hectolitres, chauffées par des serpentins et de la vapeur à 5 atmosphères. Il se sépare un mélange de carbonate de soude et de sulfate de potasse. Le liquide, refroidi jusqu'à 30° dans des cristallisoirs, donne une cristallisation de chlorure de potassium souillé par un peu de carbonate de soude. L'eau mère du chlorure de potassium est concentrée à 48° Baumé en hiver ou 49° Baumé en été. Il se précipite pendant cette concentration de notables quantités de carbonate de soude, dont la richesse varie de 82° alcalimétriques au début à 50° alcalimétriques à la fin.

Par refroidissement de l'eau mère, on obtient des cristaux de carbonate double de potasse et de soude, se rapprochant du type



L'eau mère colorée de ces cristaux est évaporée à sec dans un four à réverbère et le résidu est calciné. Le produit, coloré en rouge par de l'oxyde de fer et appelé *sel rouge*, est épuisé par l'eau. Les lessives sont amenées à 50° Baumé; il se sépare de nouveau du sulfate de potasse et du carbonate de soude. En desséchant et calcinant dans un four à réverbère, on obtient finalement la potasse raffinée, contenant 91,5 pour 100 de carbonate de potasse, 5,5 pour 100 de carbonate de soude, 3 pour 100 de sulfate et de chlorure de potassium.

Le carbonate de soude de 80° alcalimétriques déposé pendant ce traitement (voir plus haut) est débarrassé des sels de potasse qu'il retient par un lavage avec une solution froide et saturée de carbonate de soude et amené ainsi à une richesse alcalimétrique de 90°.

Sels de potasse du suint de mouton. — Le suint du mouton, qui forme souvent jusqu'au tiers du poids de la laine brute, est très riche en potasse combinée à plusieurs acides organiques (acide sudorique de Chevreul; acides stéarique, oléique, palmitique; acide benzoïque).

MM. Maumené et Rogelet ont cherché à utiliser cette matière première, de valeur presque nulle, pour la préparation de la potasse. Les eaux de lavage ou de désuintage de la laine sont évaporées à sec et le résidu est carbonisé dans des cornues à gaz. Les eaux ammoniacales résultant de cette opération sont condensées, tandis que les gaz éclairants et carburés peuvent être utilisés pour le chauffage ou l'éclairage.

Le résidu carbonisé est épuisé par l'eau d'une manière méthodique. Les lessives chargées de carbonate de potasse, de sulfate de potasse et

de chlorure de potassium sont concentrées et amenées à cristallisation pour séparer les deux derniers sels, en suivant une marche analogue à celle employée dans le traitement des cendres végétales.

Le salin brut de suint renferme pour 100 :

Matières solubles.	92,05
— insolubles.	4,92
— organiques.	3,03

Les matières solubles renferment pour 100 :

Carbonate de potasse.	85,34
Chlorure de potassium.	6,45
Sulfate de potasse.	2,98
Carbonate de soude.	5,02

Ces rapports varient du reste dans une certaine mesure avec les localités d'élevage des moutons.

Cendres de varech. — Les algues marines rejetées par la mer sur les côtes, notamment en Bretagne, en basse Normandie, en Écosse et en Irlande, sont sur ces divers points utilisées pour l'extraction de l'iode, du brome et des sels potassiques. Les *Laminaria claustroni* et *digitata* sont plus riches en potasse et en iode que le *Fucus serratus* qui croît au bord de la mer, sur les rochers, et que l'on est obligé d'arracher à basse marée.

Le traitement comprend soit une incinération du varech desséché, dans des fosses creusées dans le sol, soit une carbonisation dans des cornues.

La cendre de varech ou *vraic*, dite aussi *varech*, se présente sous la forme d'une masse demi-vitrifiée. Elle renferme en moyenne :

Matériaux insolubles.	57,000
Sulfate de potasse	10,205
Chlorure de potassium.	13,476
Chlorure de sodium.	16,018
Iode.	0,600
Sels divers.	2,703

Le *vraic* est concassé en fragments de la grosseur d'une noix au moyen de gros marteaux, puis épuisé méthodiquement par l'eau chaude dans des récipients en fonte de grandes dimensions. Les lessives en passant sur des matériaux de moins en moins épuisés sont amenées à une densité de 1,18 à 1,20, soit 20° Baumé. Le résidu insoluble contenant de la silice, des carbonates, phosphates et sulfates de chaux et de magnésic, peut être utilisé dans la fabrication du verre à bouteilles. Les lessives sont concentrées à feu nu dans de grandes chaudières en fonte de 2^m,10 à 2^m,20 de diamètre. Par des concentrations successives sui-

vies de refroidissements, on provoque la cristallisation des sels dissous, d'après l'ordre croissant de leur solubilité. Le sulfate de potasse, le moins soluble de tous, se sépare pendant la première concentration. Il est enlevé, à mesure de sa précipitation, au moyen de puisettes percées de trous. Lorsque la majeure partie du sulfate de potasse s'est déposée, on fait couler le liquide dans des rafraichissoirs en fonte de grandes dimensions. Il cristallise contre les parois du vase de grandes quantités de chlorure de potassium. L'eau mère concentrée à nouveau dans la chaudière fournit des cristaux de sel marin qui, étant aussi soluble à froid qu'à chaud, se sépare à mesure que le liquide se concentre. L'eau mère des cristaux de sel marin donne par refroidissement une nouvelle cristallisation de chlorure de potassium. Ce traitement, composé d'une évaporation à chaud pendant laquelle il se sépare du chlorure de sodium, suivi d'un refroidissement donnant lieu à une cristallisation de chlorure de potassium, est répété quatre fois. La première cristallisation par refroidissement contient de 86 à 90 pour 100 de chlorure de potassium et 14 à 10 pour 100 de sulfate de potasse; la seconde et la troisième représentent du chlorure de potassium presque pur à 96-98 pour 100. La quatrième renferme du chlorure de potassium souillé de sulfate de soude.

L'eau mère de la quatrième cristallisation, d'une densité de 1,53 à 1,58, renferme du sulfate de soude, des sulfures, hyposulfites, carbonates et iodures alcalins. Elle est peu à peu additionnée d'acide sulfurique étendu dans des vases ouverts et disposés à ciel ouvert. Il se dégage avec abondance et effervescence de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré, et il se sépare, sous forme d'écume superficielle épaisse, une quantité notable de soufre pur provenant de la décomposition des polysulfures et des hyposulfites, ainsi que de la réaction de l'acide sulfureux sur l'hydrogène sulfuré. Ce soufre, égoutté, lavé et séché, peut être livré au commerce.

Le liquide est ensuite additionné d'une plus forte proportion d'acide sulfurique et traité par le bioxyde de manganèse en poudre, en vue de l'extraction de l'iode.

La calcination des algues desséchées dans des cornues présente sur l'incinération de ces mêmes algues au contact de l'air l'avantage d'éviter la perte par volatilisation de quantités notables d'iode, et de fournir en outre divers sous-produits volatils, tels que paraffine, carbures liquides, sels ammoniacaux, acide acétique, gaz de l'éclairage, charbon décolorant, dont la valeur compense en partie les frais d'extraction des sels.

Chlorure de sodium, ClNa . — Le chlorure de sodium ou sel marin, sel gemme, est solide, incolore, à éclat salin; il cristallise en cubes,

anhydres, souvent groupés en trémies. Les lamelles cristallines superposées emprisonnent de l'eau, qui détermine le phénomène de décrépitation lorsqu'on chauffe les cristaux.

Le chlorure de sodium, lorsqu'il est pur, n'attire l'humidité en se liquéfiant superficiellement que dans l'air saturé.

Il fond au rouge vif et émet des vapeurs à une température plus élevée; un courant d'air favorise la vaporisation à chaud. Par refroidissement le sel marin fondu cristallise en cubes comme par l'évaporation de ses solutions.

La solubilité dans l'eau est à peu près égale à toutes les températures; en nombres ronds 100 parties d'eau dissolvent 37 parties de sel.

Voici, d'après Poggiale, la solubilité du chlorure de sodium dans 100 parties d'eau à diverses températures, comprises entre -15° centigrades et $109^{\circ},7$:

Température.	Poids de sel dissous.	Température.	Poids de sel dissous
-15°	52,73	+ 40°	56,64
-10°	53,49	+ 60°	57,25
-5°	54,22	+ 70°	57,88
0 $^{\circ}$	55,52	+ 80°	58,22
+ 5°	55,63	+ 90°	58,87
+ 10°	55,74	+ 100°	59,61
+ 25°	56,13	+ $109^{\circ},7$	40,55

Il résulte de la faible différence entre la solubilité à 110° et la solubilité à la température ordinaire que le chlorure de sodium se dépose en cristaux d'une solution saturée et bouillante au fur et à mesure de l'évaporation; cette circonstance permet de le séparer aisément de tous les autres sels dont la solubilité est notablement plus grande à chaud qu'à froid.

Une solution saturée de chlorure de sodium dépose, lorsque la température s'abaisse au-dessous de -10° , des lames hexagonales de chlorure de sodium à 2 molécules d'eau ($\text{ClNa} \cdot 2 \text{H}^{\circ}\text{O}$) qui ne subsistent que dans ces limites de température. Dès que celle-ci monte au-dessus de -10° , les lames se changent en un agglomérat de petits cubes baignés par l'eau qui se sépare.

Le sel marin, lorsqu'il se dépose d'une solution contenant des phosphates alcalins, telle que l'urine, peut affecter la forme d'octaèdres réguliers anhydres.

Le chlorure de sodium est très peu soluble dans l'alcool fort; cette solubilité augmente avec la richesse de l'alcool en eau: 100 parties d'alcool à 95,5 pour 100 ne dissolvent que 0,172 parties de sel; 100 parties d'alcool à 75 pour 100 en dissolvant 0,7 parties.

Le chlorure de sodium est un produit naturel et abondant; on le

trouve dissous, en plus ou moins grandes quantités, dans toutes les eaux naturelles : eaux de sources, de rivières, de fleuves. Mais c'est surtout dans l'eau de la mer qu'il acquiert par la masse une importance sérieuse. Elle contient, en effet, en moyenne 2,7 parties de sel marin pour 100 (océan Pacifique, 2,5877 pour 100; océan Atlantique, 2,7558 pour 100; mer du Nord, 2,5513 pour 100; mer Méditerranée, 2,9424 pour 100).

La masse totale des sels contenus dans l'eau de mer variant de 3,4358 à 3,7655, on voit que le sel marin en forme la partie la plus importante.

Le chlorure de sodium se rencontre de plus dans l'écorce terrestre, à des profondeurs variables, en couches ou dépôts souvent très puissants et dans un état de pureté plus ou moins grande.

Les terrains salifères les plus anciens sont les terrains dits de transition; mais les gisements les plus nombreux et les plus importants se trouvent dans les terrains de sédiment : muschelkalk, nouveau grès rouge, marne rouge; il est fréquemment associé à l'anhydrite, au gypse, à l'argile.

Certains de ces dépôts se sont évidemment formés par l'évaporation progressive de lacs salés alimentés par l'eau de la mer. Pour d'autres, au contraire, l'origine doit être attribuée à une cause différente.

Dans certaines localités, telles que Wieliczka et Bochma en Autriche (Galicie occidentale), Berchtesgaden en Bavière, Hall en Wurtemberg, Stassfurt en Prusse, Vic et Marennes en France, Cardona en Catalogne, l'extraction du sel gemme peut se faire directement, à ciel ouvert ou au moyen de galeries de mine; ou bien on creuse dans la masse saline une cavité que l'on remplit d'eau douce : la solution saline qui se forme est enlevée au moyen de pompes et le liquide est concentré dans des chaudières. Cette manière de procéder s'applique surtout lorsque le sel gemme ne forme pas des masses continues, compactes, mais lorsqu'il est mélangé à de l'argile et à du gypse.

Le sel gemme représente dans beaucoup de cas du chlorure de sodium presque pur, comme le démontrent les analyses suivantes :

Sel gemme blanc de Vic :

Chlorure de sodium.	99,3
Sulfate de chaux.	0,5
Argile.	0,2

Sel gemme de Marennes demi-blanc :

Chlorure de sodium.	97,2
Chlorure de magnésium.	0,4
Sulfate de magnésie.	0,5
Sulfate de chaux.	1,2
Argile.	0,7

Le sel gemme extrait en blocs de la mine peut recevoir directement des applications industrielles (fabrication du sulfate et du carbonate de soude par le procédé Leblanc) après avoir subi un simple broyage.

Pour les usages alimentaires il convient de le dissoudre et de concentrer la solution saturée, afin de lui donner la forme usuelle et de le débarrasser des sels magnésiens qui l'accompagnent.

S'agit-il d'exploiter un banc de sel situé à une grande profondeur et peu accessible au travail par galeries de mine, on commence par forer un trou de sonde, assez large et garni de tubes, qui atteint le dépôt de sel. Au centre de ce canal est fixé un tube en cuivre de moindre diamètre, enfoncé également jusqu'au fond du puits. L'espace annulaire compris entre les deux tubes est rempli d'eau, ce qui s'effectue le mieux en disposant un bassin rempli d'eau au bas et au centre duquel débouche l'orifice supérieur du puits, tandis que l'extrémité supérieure du tube en cuivre, plus étroit, fait saillie au-dessus du niveau de l'eau du bassin.

Sous l'influence de la pression hydrostatique, la dissolution saline, plus ou moins voisine de l'état de saturation, s'élève dans le tube central à une certaine hauteur, qui est toujours inférieure à celle du niveau supérieur de l'eau extérieure, à cause de la plus grande densité de la solution ; une pompe aspirante achève de l'amener à la surface du sol.

Par le fait de la solution progressive du sel, enlevé à l'état dissous, il se forme des poches ou chambres de dissolution au sein de la masse saline ; il convient donc d'abaisser progressivement le tube central, afin de maintenir son orifice inférieur à peu de distance du sol de la cavité, là où la solution est la plus dense.

Les liquides obtenus par ce procédé, ainsi que celui fourni par les sources salées, sont tantôt assez concentrés pour pouvoir subir économiquement l'évaporation au feu, tantôt ils réclament une concentration préalable à l'air et à la température ordinaire. On arrive à ce résultat par l'emploi des bâtiments dits *de graduation*, qui ont pour but d'exposer la liqueur salée à l'action des courants d'air et du vent dans un grand état de division et par conséquent avec une surface d'évaporation maximum.

Le bâtiment de graduation se compose d'un long bassin rectangulaire placé presque à ras du sol. Au milieu de ce bassin et dans le sens de sa longueur est disposé un mur de fagots épineux moins large que le bassin. Les fagots sont maintenus par un système de poutres et de traverses verticales et horizontales formant le squelette d'un vaste hangar de 250 à 300 mètres de longueur sur 8 à 10 mètres d'épaisseur, orienté de façon à présenter son côté long aux vents qui règnent habituellement dans la localité.

L'eau salée, élevée au moyen de pompes, s'écoule dans une rigole disposée à la partie supérieure du bâtiment ; de là elle se déverse par des

fentes convenablement disposées sur le mur de fagots, qu'elle traverse en pluie.

Elle tombe finalement dans le bassin inférieur, après avoir subi une évaporation plus ou moins intense suivant la force du vent, l'état hygrométrique et la température de l'air. L'opération peut être recommencée une ou deux fois pour atteindre la concentration de 15° à 20° Baumé nécessaire pour que l'évaporation à chaud n'entraîne plus de trop grands frais. La surface des branches ne tarde pas à se couvrir d'un dépôt ou d'une incrustation composée de carbonate de chaux, d'oxyde de fer et de sulfate de chaux. Le bâtiment est recouvert d'un toit pour le préserver de la pluie. L'eau salée à concentrer se déverse à volonté sur l'un ou l'autre des côtés du mur, suivant la direction du vent.

Le principal inconvénient des bâtiments de graduation est de donner lieu à une perte évaluée à 10 pour 100 environ, par suite de l'entraînement mécanique des gouttelettes d'eau salée par le vent et de leur dispersion au loin. Ils exigent de plus de très larges étendues de terrain.

Lorsque le liquide est amené au degré convenable de concentration (15° à 20° Baumé), il est soumis à l'évaporation à chaud dans de vastes chaudières plates en fonte ou en tôle, dont la profondeur ne dépasse pas 40 centimètres. Chaque chaudière, chauffée par deux foyers disposés parallèlement, repose sur les parois du fourneau de chauffe et sur des piliers en brique intermédiaires.

La flamme de chacun des foyers circule au-dessous de la chaudière dans les chemins sinueux tracés par ces piliers. La chaudière est surmontée d'une large hotte en bois, terminée par une cheminée d'appel pour l'évacuation des vapeurs d'eau.

La concentration comprend deux phases. Dans la première on pousse le feu de manière à obtenir une évaporation rapide jusqu'au moment où il commence à se former à la surface du liquide une croûte cristalline de sel marin.

Pendant cette première phase il se forme un dépôt abondant nommé *schlot*, formé d'un sulfate double de soude et de chaux, que l'on retire à mesure avec des râbles pour le laisser égoutter au-dessus de la chaudière. On voit aussi apparaître au début une écume abondante, provenant de la coagulation des matières organiques.

Dans la seconde phase, dite *de salinage*, l'évaporation est moins activée. Le sel marin, qui n'est guère plus soluble à chaud qu'à froid, se sépare en cristaux (trémies) plus ou moins volumineux, que l'on enlève au fur et à mesure de leur formation.

A la fin de l'opération il se dépose contre les parois de la chaudière

des croûtes compactes et dures, adhérentes à ces parois et que l'on doit enlever à coups de ciseau après 12 à 15 cuites. Ce dépôt (*pfannenstein*) offre une composition très variable, suivant la nature des sources exploitées.

Les produits dominants sont le sulfate de chaux, le sulfate de soude et le chlorure de sodium.

Voici comme exemple la composition de l'un de ces dépôts :

Chlorure de sodium	44,28
Sulfate de soude	20,67
Sulfate de potasse	2,15
Sulfate de chaux	27,38
Sulfate de magnésic	1,64
Carbonate de magnésic	0,41
Alumine et oxyde de fer	0,03
Silice	0,02
Eau	3,44

Les eaux mères du salinage ont à peu près la composition des eaux mères des marais salants et peuvent être traitées de même pour l'extraction du sulfate de soude, des sels de potasse, de l'iode et du brome.

Extraction du sel des eaux de la mer. — Au point de vue quantitatif, les sels contenus dans les divers océans et mers qui couvrent une partie de la surface terrestre ne sont pas également répartis; mais les différences sont de second ordre et nous nous contenterons de donner la composition moyenne d'après Regnault :

Chlorure de sodium	2,700
Chlorure de potassium	0,070
Sulfate de chaux	0,140
Sulfate de magnésic	0,250
Chlorure de magnésium	0,360
Bromure de magnésium	0,002
Carbonate de chaux	0,003
Eau	96,470
Perte	0,025
Total	<u>100,000</u>

La teneur en sel marin n'est pas assez forte pour permettre une concentration au moyen d'une chaleur artificielle.

Dans les pays chauds ou à climat tempéré la concentration et l'évaporation se font à l'air libre, sur de grandes surfaces, dans des bassins de faible profondeur, dont l'ensemble forme ce que l'on appelle un *marais salant*.

L'eau de la mer est amenée tout d'abord dans un grand bassin ou réservoir dit *bassin de dépôt*, en utilisant la marée montante si le niveau du marais est inférieur à celui de la mer haute, ou au moyen de pompes si le niveau est trop élevé.

De ce bassin de dépôt où elle s'est éclaircie, elle passe et circule lentement dans une série de bassins rectangulaires larges et peu profonds, en allant de l'un à l'autre ; elle s'y concentre progressivement, pour arriver finalement dans les bassins de cristallisation qui occupent la partie médiane et la plus basse de l'exploitation.

Leur profondeur est de 5 à 6 centimètres au plus. On les remplit tous les jours ou tous les deux jours, suivant la température. Le sel qui se dépose y forme une couche épaisse, qui augmente progressivement. Les cristaux sont transparents au début et augmentent en volume sans augmenter en nombre, jusqu'à ce que l'eau mère soit devenue très riche en chlorure de magnésium ; ce dernier, en diminuant la solubilité du sel marin, en provoque la séparation sous forme de petits cristaux blanc mat. L'eau mère est enlevée lorsque l'on approche de 50° Baumé. Au delà de ce point le sel serait souillé par des composés magnésiens.

Le salinage dure de cinq à six mois, d'avril à septembre, temps pendant lequel les eaux mères sont évacuées trois ou quatre fois.

C'est alors que l'on procède à la récolte. Les bassins de cristallisation sont mis à sec. La couche de sel, dont l'épaisseur est de 4 à 5 centimètres, est enlevée à la pelle et disposée à côté des bassins sous forme de longs tas. Le sel s'égoutte et se dépouille de son eau mère en absorbant l'humidité de l'air.

Dans certaines localités on enlève chaque jour le sel formé et on l'abandonne pendant quelque temps en tas plus petits que les précédents pour l'égouttage et l'élimination de l'eau mère.

Une partie du produit ainsi obtenu, destinée à l'alimentation, est lavée avec de l'eau saturée de chlorure de sodium, pour enlever l'eau mère d'une façon complète ; ou bien on redissout à saturation et on fait cristalliser par concentration (sel raffiné).

Quant aux eaux mères des marais salants, nous avons vu plus haut (*Chlorure de potassium*) quel parti on peut en tirer pour l'extraction du sulfate de soude et des sels de potasse.

Chlorure de lithium, ClLi. — Sel incolore, très soluble dans l'eau et même déliquescent, soluble dans l'alcool et dans un mélange d'alcool et d'éther. Sa solution aqueuse, abandonnée à l'évaporation sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique, à une température de 15° centigrades environ, dépose des octaèdres réguliers anhydres. Vers 0°, il se sépare des cristaux prismatiques, probablement du système rectangulaire, contenant 2 molécules d'eau de cristallisation, ClLi . 2 H²O. Ces cristaux sont très instables : dès que la température s'élève un peu, ils se résolvent en un magma de petits octaèdres anhydres, baignés par une solution formée aux dépens de l'eau de cristallisation.

Par évaporation au-dessus de l'acide sulfurique d'une solution alcoo-

lique de chlorure de lithium, on obtient des cristaux indistincts, à 1 molécule d'eau, $\text{ClLi} \cdot \text{H}^2\text{O}$. Une solution aqueuse de chlorure de lithium évaporée à sec perd de l'acide chlorhydrique et laisse un résidu contenant un peu d'hydrate lithique, LiHO . On évite cette décomposition partielle en ajoutant à la solution une quantité équivalente de sel ammoniac, que l'on chasse par vaporisation lorsque toute l'eau a été éliminée.

Le chlorure de lithium est fusible au rouge sombre et volatil à une température plus élevée. Chauffé longtemps au contact de l'air, il perd du chlore, en même temps qu'il se forme de l'oxyde de lithium.

On prépare facilement le chlorure de lithium pur en dissolvant dans l'acide chlorhydrique le carbonate de lithine cristallin, séparé de sa solution dans l'acide carbonique.

Pour préparer le chlorure de lithium au moyen du lépidolithe (mica lithifère ou silicate d'alumine, de potasse et de lithine, avec traces de rubidium et de césium, contenant de 5 à 6 pour 100 de lithine; il constitue un minéral très abondant dans certaines localités : en Bohême il forme des montagnes entières), le procédé le plus rapide et le plus simple est celui de M. Troost. Il consiste à chauffer dans un creuset placé dans un fourneau à vent un mélange de 10 parties de lépidolithe pulvérisé, 10 parties de carbonate de baryte, 5 parties de sulfate de baryte et 3 parties de sulfate de potasse. La masse fond facilement et se partage en deux couches : l'une inférieure et vitreuse, constituée par des silicates; l'autre supérieure et saline, contenant un mélange de sulfate de baryte et de sulfates alcalins. Cette dernière, pulvérisée, est épuisée par l'eau qui dissout les sulfates alcalins. La solution est d'abord précipitée par le chlorure de baryum, employé en quantité exactement suffisante pour précipiter tout l'acide sulfurique et convertir les sulfates alcalins en chlorures. Au moyen de l'ammoniac et du sulfhydrate d'ammoniac on sépare le manganèse, le fer et l'alumine. La magnésie est précipitée par la chaux et l'excès de chaux par l'oxalate d'ammoniac. Le liquide filtré est évaporé à sec et le résidu est calciné pour chasser les sels ammoniacaux. On traite ensuite par un mélange d'alcool absolu et d'éther, qui dissout le chlorure de lithium avec des traces de chlorure de sodium.

D'après Schrötter, le lépidolithe est complètement attaqué par l'acide chlorhydrique concentré et chaud, après qu'il a subi une fusion ignée. Le minéral est fondu au rouge vif dans un creuset; pendant cette fusion, la masse tend à se boursoufler : aussi convient-il de la remuer de temps en temps. Le produit fondu est enlevé à la cuillère et brusquement refroidi par immersion dans l'eau. Le produit demi-vitreux est finement pulvérisé, en ayant soin de séparer par lévigation les parties

incomplètement broyées. Après dépôt et décantation de l'eau surnageante, on ajoute peu à peu, en remuant, 1 partie d'acide chlorhydrique de densité 1,2 pour 1 partie de minerai. La quantité d'eau restée dans la bouillie doit être suffisante pour éviter la prise en masse. Après 24 heures de repos, on porte, tout en agitant le liquide, à une température voisine de l'ébullition et l'on ajoute encore 1 partie d'acide chlorhydrique; on continue à chauffer pendant plusieurs heures. La silice se sépare en grande partie à l'état pulvérulent. On peroxyde le fer au moyen de l'acide azotique et on élimine par filtration la silice précipitée. Par addition d'une quantité convenable de carbonate de soude, on précipite l'oxyde de fer, l'alumine, la chaux, la magnésie et le manganèse. Le liquide filtré, qui doit être légèrement alcalin, renferme les alcalis du lépidolithe sous forme de chlorures; il est concentré. Les traces de carbonate de manganèse, de magnésie et de chaux qui se séparent pendant l'évaporation, sont filtrées à nouveau. En ajoutant au liquide filtré et concentré une quantité suffisante de carbonate de soude et en continuant l'évaporation, on précipite la lithine sous forme de carbonate de lithine. L'eau mère filtrée peut être utilisée pour la préparation du chlorure de rubidium.

Chlorure de rubidium, ClRb. — Sel incolore; il cristallise par évaporation lente de sa solution aqueuse en cubes anhydres, à éclat vitreux, inaltérables à l'air; sous l'influence de la chaleur, il décrépite, fond au rouge et se volatilise à une température plus élevée. Il est plus soluble dans l'eau que le chlorure de potassium: 100 parties d'eau dissolvent à 7° 82,89 parties de chlorure de rubidium et seulement 51,2 de chlorure de potassium. Il est soluble dans l'alcool aqueux. Ses solutions précipitent aisément par le bichlorure de platine en raison de la très faible solubilité du chloroplatinate de rubidium.

On prépare le chlorure de rubidium en décomposant par la chaleur et l'hydrogène le chloroplatinate et en lavant le résidu pour séparer le platine métallique. On peut aussi traiter par l'acide chlorhydrique le carbonate de rubidium. Une matière première très avantageuse pour l'extraction du chlorure de rubidium est fournie par l'eau mère de la préparation du carbonate de lithine par le procédé Schrötter. Ces eaux mères, acidulées et évaporées, laissent un résidu salin qui renferme, d'après Bunsen :

Chlorure de sodium.	55,77
— de potassium.	33,37
— de rubidium.	19,75
— de lithium.	0,19
Eau.	10,92

avec traces de chlorures de césium et de strontium.

On dissout 1 kilogramme de ce résidu salin dans 2 litres $1/2$ d'eau et on précipite la solution par du bichlorure de platine, en employant une quantité équivalente à environ 30 grammes de platine. La précipitation doit se faire à froid, afin de fournir un dépôt très divisé. On décante le liquide surnageant dans un grand vase à précipiter. Le chloroplatinate, versé dans une capsule en platine, est bouilli 25 fois de suite avec de petites quantités d'eau, en employant en tout 1,5 litre. Les liquides, qui s'éclaircissent rapidement, sont successivement versés dans le vase à précipiter, qui finit par recevoir ainsi 4 litres de solution. Celle-ci est ramenée par concentration au volume initial.

Le chloroplatinate de rubidium, épuisé par l'eau bouillante, est séché, décomposé au rouge par un courant d'hydrogène; le résidu est épuisé par l'eau, qui enlève du chlorure de rubidium. Le platine régénéré est dissous dans l'eau régale, et la solution est versée dans la solution rapprochée provenant de l'eau mère et de l'eau de lavage à chaud du chloroplatinate de rubidium. Il se forme un nouveau précipité, que l'on traite comme le premier. En renouvelant cette série de traitements 7 ou 8 fois on arrive à extraire, sous forme de chlorure, tout le rubidium contenu dans le résidu salin employé, en ne faisant intervenir que 30 grammes de platine. Bunsen a obtenu ainsi plus de 120 grammes de chlorure de rubidium presque pur, souillé au plus par 4 pour 100 de chlorure de potassium.

Schrötter préfère opérer la précipitation du chloroplatinate de rubidium en employant une solution de chloroplatinate de potassium. La liqueur, légèrement acidulée et chaude, est additionnée d'une solution saturée à froid de chloroplatinate de potassium, contenant assez de ce sel pour précipiter tout le rubidium et le césium, quantité préalablement déterminée par un essai en petit. Les liqueurs sont concentrées par ébullition en présence du précipité formé d'abord, jusqu'à ce qu'il commence à se séparer des cristaux de chlorure de potassium. Le précipité formé au début contient toujours du chloroplatinate de potassium mélangé au sel de rubidium. Cet effet est dû à ce que le chloroplatinate de potassium est moins soluble dans une eau chargée de sels que dans l'eau pure; mais pendant l'ébullition et la concentration le chlorure de rubidium réagit par double décomposition sur le chloroplatinate de potassium précipité, de sorte qu'à la fin le dépôt n'est plus guère formé que des sels doubles de rubidium, de césium et de thallium¹.

1. Le chloroplatinate de thallium est moins soluble encore que ceux de rubidium et de césium; il reste mélangé à eux lorsque le précipité est lavé à l'eau bouillante pour enlever les dernières traces de chloroplatinate de potassium. Après réduction par l'hydrogène au rouge et lavage du résidu, la solution contient par conséquent du chlorure de rubidium mélangé à un peu de chlorure de césium et à du chlorure de thallium (TlCl). Il est facile de séparer ce

Le mélange des chlorures de rubidium et de césium exempt de thallium, obtenu comme il est dit dans la note, doit être ensuite traité en vue de séparer le rubidium du césium. L'opération est délicate, en raison de la similitude de propriétés des composés des deux métaux. Les différences sur lesquelles on peut s'appuyer pour atteindre ce but sont les suivantes :

1° Le chloroplatinate de césium est moins soluble dans l'eau que celui de rubidium, déjà très peu soluble. A 10° 100 parties dissolvent 0^{gr},154 de chloroplatinate de rubidium et seulement 0^{gr},050 de chloroplatinate de césium.

2° Les bitartrates de rubidium et de césium sont inégalement solubles. Celui de rubidium se dissout dans 8^{gr},5 d'eau bouillante et dans 84^{gr},5 d'eau à 25°. Le bitartrate de césium se dissout dans 1 partie d'eau bouillante et dans 10^{gr},3 d'eau à 25°.

La différence est encore plus accusée entre les solubilités du bitartrate de rubidium et du tartrate neutre de césium. On transforme les chlorures en sulfates au moyen de l'acide sulfurique, les sulfates en hydrates par l'hydrate de baryte, et enfin les hydrates en bitartrates par l'acide tartrique, ou mieux en un mélange de bitartrate de rubidium et de tartrate neutre de césium, par addition d'une quantité convenable d'acide tartrique déterminée par un essai préalable. Le bitartrate de rubidium est séparé par cristallisation sous la forme de prismes aplatis transparents, tandis que le césium reste dans les eaux mères.

3° Les hydrates alcalins obtenus comme nous venons de le dire tout à l'heure sont convertis en carbonates au moyen du carbonate d'ammoniaque; les carbonates desséchés sont traités par l'alcool absolu, qui dissout celui de césium et laisse celui de rubidium. Ce procédé de séparation ne fournit que des résultats incomplets.

4° L'alun de rubidium, moins soluble que celui de potassium, l'est sensiblement plus que l'alun de césium.

100 parties d'eau dissolvent à 17° :

13,5	parties d'alun de potassium,
2,27	— de rubidium,
0,619	— de césium.

5° Si à une solution des deux chlorures on ajoute son volume d'acide chlorhydrique concentré, puis une solution de tétrachlorure d'étain, la presque totalité du césium se précipite sous forme de chlorostannate de

dernier sel en utilisant son insolubilité complète dans l'alcool étendu, tandis que les chlorures de rubidium et de césium s'y dissolvent.

césium, $\text{SnCl}^{\cdot} \cdot 2 \text{CsCl}$, cristallin, insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré, tandis que le rubidium reste dans la liqueur. Le chlorostannate de césium est purifié par de nouvelles cristallisations dans l'eau bouillante. Quant à l'étain des eaux mères ou du précipité, il est toujours facile de l'éliminer au moyen de l'hydrogène sulfuré. Ce procédé, dû à Sharpes, paraît être un des meilleurs et des plus commodes pour opérer la séparation des deux métaux.

Les eaux mères de certaines sources salées (Dürkheim, Ebensee, Aussec, Nauheim, Villefranche), des salins de betteraves, des raffineries de salpêtre qui emploient le chlorure de potassium provenant du salin de betteraves, peuvent également être utilisées pour la préparation des chlorures de rubidium et de césium. Les traitements sont analogues à ceux décrits plus haut avec le résidu salin provenant de la préparation du carbonate de lithine.

Chlorure de césium, CsCl . — Nous avons vu plus haut comment on peut l'obtenir, en le séparant du chlorure de rubidium, qu'il accompagne généralement. On s'adresse de préférence aux matériaux les plus riches en césium, telle que l'eau mère de Nauheim; 100 parties des sels contenus dans cette eau mère renferment assez de césium pour fournir 1 partie de chloroplatinate de césium pur.

D'après Bunsen, le chlorure de césium cristallise de sa solution aqueuse en cubes anhydres ou en agglomérations penniformes semblables à celles que donne le sel ammoniac. Il fond au rouge naissant et se volatilise à une température plus élevée. Le sel fondu se solidifie par refroidissement, en donnant une masse blanche, opaque et très déliquescente.

Selon Godeffroy, qui a repris l'étude des composés du césium, le chlorure de césium ne serait pas déliquescent et sa forme cristalline n'appartiendrait pas au système régulier. Les cristaux seraient des rhomboèdres à faces arrondies. Il est plus soluble que les autres chlorures alcalins.

Chlorure d'ammonium, $\text{Cl}(\text{AzII}^{\cdot})$. — Le chlorhydrate d'ammoniaque ou chlorure d'ammonium est tellement voisin par ses caractères cristallographiques du chlorure de potassium, que sa place est tout naturellement marquée à côté de ce corps.

Il est solide, incolore, à aspect salin. Sa saveur est fraîche et salée. Il se dissout dans 2^p,76 d'eau froide et dans environ 1 partie d'eau bouillante. Sa dissolution dans l'eau à la température ordinaire est accompagnée d'un abaissement de température. Le sel ammoniac se dissout d'autant moins dans l'alcool que celui-ci est moins aqueux. Lorsqu'il se sépare de sa solution aqueuse, il prend la forme de petits octaèdres groupés en arborescences penniformes. Dans certaines condi-

tions, il cristallise en cubes ou en trapézoèdres. A une température inférieure à celle du rouge naissant le chlorhydrate d'ammoniaque se volatilise, en se décomposant en ses parties constitutives, gaz chlorhydrique et gaz ammoniac; celles-ci se recombinent par refroidissement sous forme de fumées blanches ou d'une masse cristalline, fibreuse, demi-transparente lorsque la condensation s'effectue contre des parois chaudes.

Le sel ammoniac se forme par la combinaison directe de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque, à l'état de gaz ou en solution.

Il nous arrivait autrefois d'Égypte, où il se préparait en sublimant la suie provenant de la combustion de la fiente de chameau, utilisée comme moyen de chauffage. Le sel ammoniac est tout formé dans cette suie; il a pris naissance, sous l'influence de la chaleur, par la réaction de l'ammoniaque sur le sel marin. Suivant Lemoine, on n'obtient du sel ammoniac qu'avec la fiente des animaux nourris avec des plantes salées. Le sel ammoniac d'Égypte offre une coloration grise, due à la présence de matières empyreumatiques.

Actuellement, le sel ammoniac se prépare au moyen des eaux ammoniacales provenant de la distillation sèche des matières animales, telles que cornes, poils, os, vieux cuirs, de la houille, ainsi qu'au moyen des eaux vannes ou urines putréfiées dans lesquelles l'urée s'est transformée en carbonate d'ammoniaque.

Ces divers liquides contiennent de l'ammoniaque combinée à divers acides, acides carbonique, cyanhydrique, sulfocyanhydrique, sulfhydrique, acétique. Les eaux de condensation provenant de la fabrication du gaz de l'éclairage, séparées du goudron, et les eaux vannes représentent les sources les plus abondantes d'ammoniaque.

Pour ne pas entrer dans trop de détails, disons seulement que ces eaux, additionnées d'une certaine quantité de chaux hydratée, sont portées à l'ébullition afin de chasser l'ammoniaque devenue libre; celle-ci se rend dans des bassins de saturation en plomb, contenant de l'acide chlorhydrique. Sur le parcours des vapeurs, des dispositions sont prises pour condenser la plus grande partie de la vapeur d'eau, afin de ne laisser arriver dans les vases de saturation que du gaz ammoniac humide.

On peut se servir, à cet effet, de deux chaudières superposées. La plus basse est chauffée à feu nu et les vapeurs qui s'en échappent viennent barboter dans le liquide de la chaudière supérieure, qui n'est chauffée que par les gaz chauds ayant circulé autour de la première et par les vapeurs qui s'en dégagent. La chaudière supérieure est alimentée avec le mélange d'eaux ammoniacales et de lait de chaux; la

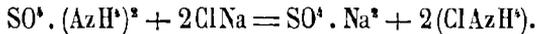
chaudière inférieure reçoit le liquide en partie épuisé de la chaudière supérieure; son contenu est évacué lorsqu'il ne contient plus d'alcali volatil. On peut aussi diriger les vapeurs de la chaudière d'ébullition à travers une colonne analogue à celles qui servent dans la distillation de l'alcool et qu'on alimente avec des eaux ammoniacales additionnées de chaux.

Lorsque l'acide chlorhydrique employé est complètement saturé, on évapore la liqueur dans des chaudières en plomb et l'on sèche le sel ammoniac cristallin qui reste comme résidu. On obtient un produit plus pur en évaporant le liquide à un degré convenable et en le laissant cristalliser par refroidissement.

On purifie le sel ammoniacal ainsi préparé en le sublimant sous forme de pains, état sous lequel on est habitué à le trouver dans le commerce. Cette sublimation s'effectue dans de grands ballons ou matras en verre, à col très court, que l'on remplit en partie de sel brut préalablement bien desséché et que l'on chauffe par rangées dans un bain de sable. Au début on laisse l'orifice ouvert et l'on entoure tout le matras de sable, en chauffant progressivement et lentement, jusqu'à apparition de vapeurs blanches à l'orifice, afin d'achever l'évaporation de l'humidité; on couvre ensuite l'orifice avec une plaque en plomb, on découvre la partie supérieure du ballon où doit s'opérer la condensation et l'on continue à chauffer jusqu'à volatilisation complète du sel et sublimation de la partie inférieure à la partie supérieure. Le produit se condense sous la forme d'une couche épaisse, fibreuse, demi-transparente, qui recouvre l'intérieur du ballon dans les parties dénudées et dans le col. Il faut avoir soin pendant la sublimation d'éviter l'obstruction des matras, que l'on débouche de temps en temps au moyen d'un instrument en bois. Le ballon casse pendant le refroidissement par suite de l'inégale dilatation du verre et du sel ammoniac. On détache la partie inférieure du ballon et au moyen de quelques secousses on sépare le pain de chlorhydrate d'ammoniaque de son enveloppe externe de verre. Par raison d'économie, on peut remplacer les ballons en verre par des capsules en fonte émaillée, que l'on remplit de sel tassé et que l'on chauffe jusqu'à dessiccation complète, puis on y adapte, avec un lut argileux, un dôme en fonte, en plomb ou en grès, ayant la forme des pains et offrant un orifice central; enfin l'on provoque la sublimation en activant l'action de la chaleur.

Au lieu d'employer l'acide chlorhydrique, qu'il est difficile d'avoir exempt de fer, pour condenser l'ammoniaque, on commence par former du sulfate d'ammoniaque en dirigeant les vapeurs ammoniacales dans de l'acide sulfurique dilué. Le sulfate d'ammoniaque, qui cristallise aisément et que l'on peut purifier par recristallisation, est converti en chlor-

hydrate par double décomposition avec le sel marin :



L'opération peut se faire par voie aqueuse. Pendant la concentration de la solution des deux sels, il se sépare du sulfate de soude anhydre qu'on drague : les eaux mères refroidies fournissent une cristallisation de sel ammoniac ; ou bien on sublime un mélange bien desséché de 2 molécules de sel marin et de 1 molécule de sulfate d'ammoniaque.

Le sel ammoniac sert à divers usages : en médecine, en teinture ; pour la préparation de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque ; pour précipiter le platine de sa solution dans l'eau régale ; dans la soudure, comme moyen de décaper les métaux que l'on veut réunir, etc.

BROMURES ALCALINS.

Pour les généralités, voyez *Bromures métalliques*.

Bromure de potassium, BrK. — Il cristallise en cubes brillants, inaltérables à l'air. Très soluble dans l'eau, plus à chaud qu'à froid, soluble aussi dans l'alcool aqueux. Saveur piquante et salée. Fond au rouge et se volatilise à température élevée. Densité = 2,415.

Sa solution étendue dissout 1 atome de brome par molécule de bromure ; la solution concentrée en dissout 2 atomes et ne donne alors pas de séparation de brome lorsqu'on la dilue.

On le prépare aisément en traitant le brome par la potasse caustique jusqu'à disparition de la couleur rouge. Le liquide est évaporé à sec et calciné au rouge sombre dans un creuset en platine ou en fer, pour décomposer le bromate.

La masse fondue est dissoute dans l'eau et la solution amenée à cristallisation.

Ce sel est employé en médecine comme calmant dans les affections nerveuses.

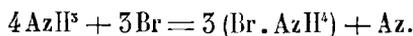
Bromure de sodium, BrNa. — A une température supérieure à 50°, il cristallise en cubes anhydres d'une densité égale à 3,079. A la température ordinaire, il cristallise en prismes clinorhombiques contenant 2 molécules d'eau de cristallisation, inaltérables à l'air. Il est très soluble dans l'eau et soluble dans l'alcool.

Une partie de bromure de sodium exige :

A 0° 1,29 parties d'eau, à 40° 0,96 parties d'eau et à 100° 0,87 parties d'eau.

Le bromure de sodium se prépare par le même procédé que le bromure de potassium, en remplaçant la potasse par de la soude.

Bromure d'ammonium, Br(AzH³). — Il se sépare de sa solution en longs prismes incolores et se prépare en dissolvant le brome dans l'ammoniaque caustique. On a



On peut le sublimer.

IODURES ALCALINS.

Iodure de potassium, IK. — Cristallise en cubes anhydres, blancs et opaques; densité 2,9 à 3,0. Si la liqueur contient un peu d'iode libre, il peut prendre la forme d'octaèdres réguliers. Saveur piquante et salée. Fond au rouge et se volatilise à température élevée. Lorsqu'ils sont purs, les cristaux n'attirent pas l'humidité si l'air n'est pas trop voisin de la saturation.

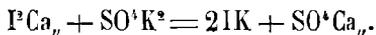
A 12°,5, 1 partie de sel se dissout dans 0,735 parties d'eau; à 120°, point d'ébullition de la solution saturée, celle-ci contient environ 0,45 d'eau pour 1 d'iode.

A 12°,5, 1 partie de sel exige pour se dissoudre 5,5 parties d'alcool à 85 pour 100 et 40 parties d'alcool absolu.

On a indiqué un grand nombre de procédés de préparation :

1° Saturation à chaud d'une solution d'acide iodhydrique par du carbonate de potasse pur.

2° Saturation de l'acide iodhydrique par du carbonate de chaux et conversion de l'iode de calcium en iodure de potassium par double décomposition aqueuse avec le sulfate de potasse :

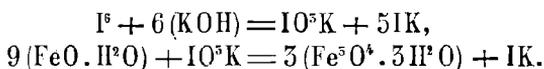


3° Transformation de l'iode libre en iodure ferreux dissous par son action, en présence de l'eau, sur le fer en limaille et précipitation par le carbonate de potasse. Ce procédé présente un inconvénient sérieux : le carbonate ferreux est gélatineux et difficile à laver.

Si à la solution d'iode ferreux on ajoute assez d'iode libre pour former l'iode ferroso-ferrique Fe³I².FeI², le précipité que donne le carbonate de potasse est de l'oxyde magnétique hydraté Fe³O³.4H²O, qui se sépare à chaud sous la forme d'un précipité grenu et cristallin, se déposant rapidement. En décantant la liqueur éclaircie et séchant le dépôt, on peut l'épuiser et lui enlever tout l'iode de potassium sans employer une trop grande quantité d'eau.

Avec 4 parties d'iode on obtient ainsi 5 à 5,2 parties d'iodure de potassium. La liqueur contenant l'iodure de potassium est additionnée d'acide iodhydrique pour neutraliser le léger excès de carbonate de potasse qu'on a dû employer pour précipiter tout le fer, puis concentrée à cristallisation.

Liebig conseille de dissoudre préalablement dans une lessive étendue de potasse caustique l'iode nécessaire pour convertir l'iodure ferreux en iodure ferroso-ferrique; on ajoute cette solution à celle de l'iodure ferreux, et on achève la précipitation au moyen de carbonate de potasse. Le précipité, d'abord gélatineux, se convertit peu à peu en précipité grenu et cristallin par suite de l'action de l'iodate de potasse sur l'oxyde ferreux. Cette modification permet d'opérer dans des vases en fer. On a



4° On dissout 6 atomes d'iode dans une lessive de potasse caustique pure et bien exempte de carbonate, contenant 6 molécules d'hydrate KOH. La solution est additionnée de charbon en poudre fine (1,5 atome ou 18 pour 6 atomes ou 762 d'iode, soit environ 1/6 du poids de l'iode), puis évaporée à sec pendant que l'on remue pour obtenir un mélange homogène. La masse est ensuite légèrement calcinée dans un vase en fonte, afin de provoquer la réduction de l'iodate par le charbon,



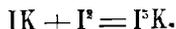
Le tout est repris par l'eau et la liqueur filtrée, neutralisée au besoin par un peu d'acide iodhydrique, est concentrée à cristallisation. Cette méthode donne de très bons résultats.

L'iodure de potassium se trouve dans le commerce en beaux et volumineux cristaux à peu près purs.

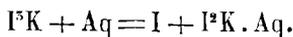
Les impuretés qu'il peut contenir à la suite d'une préparation défectueuse sont l'iode, le bicarbonate de potasse, le chlorure de potassium, le sulfate de potasse; ces deux derniers sels proviennent de l'emploi d'une potasse ou d'un carbonate impurs.

L'iodure de potassium a reçu des applications médicales très variées et très importantes; il joue aussi un grand rôle en photographie.

Une solution saturée d'iodure de potassium dissout 2 fois autant d'iode libre qu'il en renferme combiné au potassium. On obtient ainsi une liqueur brune, presque noire, à reflets métalliques, qui contient du triiodure de potassium,



L'addition d'eau à cette liqueur provoque la précipitation de la moitié de l'iode entré en dissolution :



Iodure de sodium, INa. — Se prépare par les mêmes procédés que l'iodure de potassium. A la température ordinaire il se sépare de ses solutions aqueuses en cristaux à 2 molécules d'eau, semblables à ceux que donne le chlorure de sodium à basse température. Au-dessus de $+ 40^{\circ}$ il cristallise en cubes anhydres, qui sont moins facilement fusibles et volatils que ceux de l'iodure potassique. Pendant la fusion à l'air il se dégage de l'iode et il se forme de la soude.

Le sel hydraté s'effleurit dans l'air sec ; à chaud il fond dans son eau de cristallisation.

L'iodure de sodium est très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Comme l'iodure de potassium, il dissout l'iode libre.

Iodure d'ammonium, IAzII⁺. — Cristallise en cubes sublimables dans une atmosphère exempte d'oxygène. Au contact de l'air humide il tombe en déliquescence et se colore en jaune, en perdant de l'ammoniaque et en donnant de l'iodure ioduré. Il est très soluble dans l'eau et aussi dans l'alcool.

Il se prépare : 1^o par combinaison directe de l'ammoniaque et de l'acide iodhydrique ; 2^o par double décomposition aqueuse entre l'iodure de potassium et le sulfate d'ammoniaque :



On mélange des solutions saturées à chaud de sulfate d'ammoniaque et d'iodure de potassium, en proportions équivalentes. Après refroidissement, on ajoute de l'alcool, $\frac{45}{100}$ de l'eau employée, et on laisse reposer 24 heures. Le liquide, séparé par filtration du sulfate de potasse précipité, est évaporé à cristallisation, en ayant soin de rajouter de temps en temps de l'ammoniaque caustique.

Iodure d'ammonium iodé, I. (AzII⁺I). — Cette combinaison, qui représente l'iodure d'ammonium dans lequel 1 atome d'hydrogène est remplacé par 1 atome d'iode, se présente sous la forme d'un liquide mobile, brun-noir, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, l'iodure de potassium.

Il prend naissance dans les conditions suivantes : A une solution saturée d'un sel ammoniacal très soluble, tel que le nitrate, on ajoute $\frac{1}{3}$ d'équivalent d'hydrate de potasse pour 1 équivalent de sel, puis de l'iode par petites portions, en ayant soin de ne pas en mettre un excès

et en remuant constamment; l'iodure d'ammonium iodé se précipite sous la forme de gouttelettes liquides.

L'eau le décompose peu à peu en iodure d'azote, iodure d'ammonium et acide iodhydrique :



FLUORURES ALCALINS.

Fluorure de potassium, FK. — Sel incolore, fusible, déliquescent, de saveur piquante et salée, à réaction alcaline.

Évaporé dans des vases plats entre 35 et 40°, il se sépare en cristaux cubiques anhydres.

Une solution aqueuse concentrée, additionnée d'alcool versé à sa surface, fournit une cristallisation radiée de cristaux à 2 molécules d'eau.

On prépare le fluorure de potassium en neutralisant le carbonate de potasse pur par un léger excès d'acide fluorhydrique. Le liquide est évaporé à sec et le résidu est calciné pour chasser l'excès d'acide. Ces opérations doivent être effectuées dans des vases en platine ou en argent.

Fluorhydrate de fluorure de potassium, FK.FIH. — Il cristallise en lames rectangulaires ou en feuillets minces entre-croisés et anhydres, très solubles dans l'eau pure, peu solubles dans l'eau chargée d'acide fluorhydrique.

Chauffé à une température voisine du rouge, il perd son acide fluorhydrique et donne un résidu de fluorure de potassium. C'est par ce moyen que l'on prépare l'acide fluorhydrique anhydre.

Pour le préparer, on partage en deux parties égales une solution d'acide fluorhydrique. L'une des moitiés est neutralisée par du carbonate de potasse, puis additionnée de l'autre; on concentre dans des vases en platine.

Fluorure de sodium, FNa. — Cristallise en cubes anhydres par l'évaporation lente de sa solution aqueuse.

Peu soluble dans l'eau, qui n'en dissout que $\frac{1}{25}$ de son poids.

Sa solubilité ne varie guère avec la température.

Difficilement fusible, se prépare comme le fluorure de potassium.

Fluorhydrate de fluorure de sodium, FNa.FIH. — Cristallise par évaporation lente en rhomboèdres. Peu soluble à froid dans l'eau, plus soluble dans l'eau bouillante.

Se prépare comme le fluorhydrate de fluorure de potassium.

Fluorure d'ammonium, Fl. AzH^+ . — Cristallise en prismes très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool; inaltérable à l'air, fusible et volatil. En dissolution et à l'état sec, il attaque le verre. Sa solution perd de l'ammoniaque en se concentrant, même à la température ordinaire; il se forme du fluorhydrate de fluorure.

On prépare le fluorure d'ammonium en sublimant dans un creuset de platine un mélange intime de 1 partie de sel ammoniac et de $3\frac{1}{4}$ parties de fluorure de sodium. On a soin de recouvrir le creuset d'une capsule en platine contenant de l'eau. Le fluorure ammonique se dépose en cristaux contre la face inférieure de la capsule.

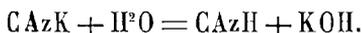
On obtient directement une solution de fluorure ammonique en neutralisant l'acide fluorhydrique dissous par de l'ammoniaque.

Le *fluorhydrate de fluorure d'ammonium*, $(\text{FlAzH}^+ \cdot \text{FlH})$, s'obtient aisément en saturant de l'acide fluorhydrique par l'ammoniaque, ajoutant à la liqueur un peu de carbonate et de sulphydrate d'ammoniaque pour précipiter les impuretés de l'acide fluorhydrique, enfin en évaporant à sec à 100° le liquide éclairci par dépôt. On obtient ainsi une masse cristalline, grenue ou fibreuse, déliquescente dans l'air humide, que l'on conserve dans des flacons en gutta-percha. Ce sel est utilisé dans la gravure sur verre.

CYANURES ALCALINS.

Cyanure de potassium, CAzK ou CyK . — Il se sépare par l'évaporation de ses solutions aqueuses en octaèdres réguliers anhydres. Ces cristaux sont facilement fusibles en un liquide incolore qui cristallise en cubes par refroidissement. Le cyanure de potassium est très soluble dans l'eau et déliquescent; l'alcool le précipite de ses solutions aqueuses concentrées. L'alcool à 94 pour 100 bouillant en dissout à peine 1 centième de son poids. Il est un peu plus soluble dans l'alcool à 78 pour 100. L'alcool plus aqueux en dissout d'autant plus qu'il renferme plus d'eau.

Les solutions aqueuses de cyanure de potassium offrent toujours une réaction alcaline prononcée et une odeur sensible d'acide prussique. On doit admettre que sous l'influence de l'eau une fraction du cyanure est dissociée en acide cyanhydrique et en potasse caustique :



En entraînant l'acide cyanhydrique ainsi formé par un courant de gaz inerte, on détruit momentanément l'équilibre entre CyK , CyH et KOH ; une nouvelle proportion de sel se trouve dissociée et le phéno-

mène continue jusqu'à ce qu'il se soit accumulé dans la liqueur une quantité de potasse suffisante pour s'opposer à la dissociation.

La saveur du cyanure de potassium est alcaline, caustique, âcre et amère, avec arrière-goût d'acide prussique. Il constitue un poison très violent, agissant à la manière de l'acide cyanhydrique.

Lorsqu'il est sec, on peut le chauffer à des températures très élevées sans amener sa décomposition, pourvu qu'on le préserve du contact de l'air et de l'oxygène. Au rouge blanc il se volatilise très lentement.

Sa solution aqueuse, conservée à l'abri de l'air, finit par prendre une teinte brune, par suite de la formation de composés azotés ulmiques particuliers. Par l'ébullition elle dégage de l'ammoniaque, avec formation de formiate d'ammoniaque :

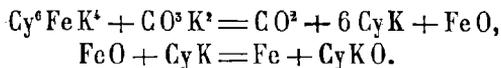


Exposées au contact de l'air, les solutions de cyanure de potassium absorbent l'acide carbonique; celui-ci se change en carbonate, avec mise en liberté d'acide prussique.

Voyez aussi l'histoire générale des cyanures.

Préparation. — La matière première qui sert le plus généralement à la préparation du cyanure de potassium est le ferrocyanure de potassium ou cyanure jaune.

On mélange 8 parties de cyanure jaune privé de son eau de cristallisation et finement pulvérisé, 3 parties de carbonate de potasse sec et pur. Le tout est chauffé au rouge dans un creuset en fer. Il se forme du fer métallique, qui se réunit au fond du creuset et qui est surmonté d'un liquide limpide se figeant par refroidissement en une masse blanche. Le creuset étant retiré du feu et laissé quelques instants en repos, on peut décanter le cyanure de potassium fondu de dessus le fer réduit et le verser dans une bassine en fer. Le produit ainsi obtenu est toujours mélangé de cyanate de potasse, dû à l'oxydation du cyanure au contact de l'air et à la réduction de l'oxyde de fer sous l'influence du cyanure :



Dans certaines applications la présence du cyanate ne gêne pas. S'il en est autrement, on peut éviter sa formation en ajoutant au mélange de ferrocyanure et de carbonate de potasse 1 partie de charbon en poudre; mais alors le cyanure fondu reste noir et mélangé à du charbon, qu'on ne peut éliminer qu'en dissolvant le cyanure dans de l'alcool bouillant à 60 pour 100, qui, après filtration, l'abandonne par refroidissement sous forme de cristaux.

On peut aussi décomposer le cyanure souillé de charbon par l'acide sulfurique étendu et chasser par l'ébullition l'acide cyanhydrique mis en liberté, en le dirigeant dans une solution de 1 partie d'hydrate de potasse dans 3 à 4 parties d'alcool concentré (90 à 95° alcoolométriques).

La combinaison s'effectue avec dégagement de chaleur et le cyanure pur se dépose en cristaux à mesure qu'il se forme. Il suffit de l'égoutter à la trompe et de le laver à l'alcool, puis de le sécher rapidement.

Cyanure de sodium, CAzNa. — Il ressemble beaucoup au sel de potassium et se prépare comme lui.

Cyanure d'ammonium, CAzH⁴. — Il cristallise en cubes incolores, volatilisables à 36° environ. Sa vapeur, d'après la densité trouvée, qui correspond à 4 volumes pour la formule précédente, n'est probablement qu'un mélange d'ammoniaque et d'acide prussique. Le cyanure ammonique est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il est très vénéneux. Les solutions aqueuses s'altèrent assez rapidement, en donnant un produit azoté ulmique brun.

On l'obtient :

1° En dirigeant de l'ammoniaque gazeuse à travers une colonne de charbon incandescent,



et en condensant les vapeurs de cyanhydrate d'ammoniaque qui se forment d'après l'équation précédente.

2° Par combinaison directe de l'acide cyanhydrique avec l'ammoniaque.

3° Par double échange entre le cyanure de potassium et le sel ammoniac.

SULFOCYANURES ALCALINS.

Sulfocyanure de potassium, CAzSK. — Il cristallise par refroidissement de sa solution alcoolique bouillante en longs prismes striés, incolores, ou en aiguilles anhydres.

Sa saveur est fraîche et piquante. Il est très soluble dans l'eau et déliquescent dans l'air humide. En se dissolvant dans l'eau, à la température ordinaire, il produit un abaissement notable de température. L'alcool fort le dissout assez bien à l'ébullition et le dépose en cristaux par refroidissement.

On le prépare aisément en suivant le procédé indiqué par Liebig, qui consiste à chauffer dans un creuset, jusqu'à fusion complète, un mélange de 46 parties de cyanure jaune privé de son eau de cristallisation par

une douce torréfaction, 17 parties de carbonate de potasse pur et sec et 52 parties de soufre. La masse refroidie est épuisée par l'eau; la solution est filtrée pour séparer le sulfure de fer qui a pris naissance en même temps et concentrée à cristallisation; les cristaux sont ensuite purifiés par dissolution dans l'alcool bouillant.

Sulfocyanure de sodium, CySNa . — Ressemble beaucoup au sel correspondant de potassium. Ses cristaux offrent la forme de tables rhombiques et sont anhydres. Il se prépare comme le sel potassique.

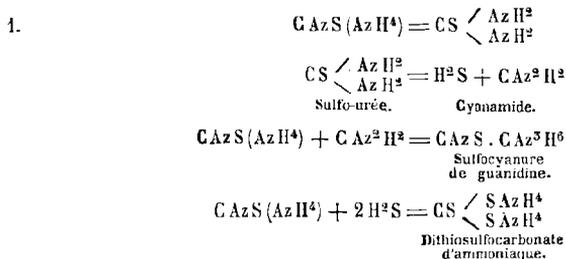
Sulfocyanure d'ammonium, CySAzH^4 . — Très soluble dans l'eau et dans l'alcool : 100 parties d'eau en dissolvent 105 parties, avec un abaissement de température de près de 30° . Cristallise en prismes ou en lames anhydres, incolores et transparentes. Il fond à 159° . A une température plus élevée, 160 à 170° , il se convertit partiellement en sulfo-urée, par suite d'une transposition moléculaire. Si l'on continue à élever la température jusqu'à 180 - 185° , il se dégage de l'hydrogène sulfuré et il reste du sulfocyanure de guanidine et du dithiosulfocarbonate d'ammoniaque ¹.

Il se prépare aisément en abandonnant pendant quelque temps un mélange de sulfure de carbone et d'une solution alcoolique d'ammoniaque. Le liquide distillé donne du sulfhydrate d'ammoniaque qui se sublime, et il reste une solution de sulfocyanure d'ammonium qui cristallise :



Le procédé Liebig consiste à saturer 2 parties d'ammoniaque caustique d'une densité de 0,95 par l'hydrogène sulfuré; on ajoute au liquide 6 autres parties d'ammoniaque, 2 parties de fleur de soufre et l'acide cyanhydrique provenant de la distillation de 6 parties de cyanure jaune avec 3 parties d'acide sulfurique étendu de 18 parties d'eau.

Le tout est digéré pendant quelque temps au bain-marie; on chasse ensuite le sulfhydrate d'ammoniaque par ébullition, on filtre et on concentre à cristallisation.



FERROCYANURES, FERRICYANURES, NITROPRUSSIATES ALCALINS.

Ferrocyanure de potassium, $\text{Cy}^6\text{FeK}^4 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel est important, puisqu'il sert de point de départ pour la préparation de la plupart des composés cyaniques.

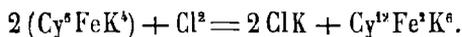
Il se sépare de ses solutions aqueuses en cristaux jaune-citron, transparents et flexibles, que Brook rapporte au système quadratique, tandis que M. Wyruboff les rattache au système clinorhombique. Ils sont inaltérables à l'air et perdent leur eau de cristallisation vers 100° en devenant blancs.

Le sel est soluble dans 4 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante; il est insoluble dans l'alcool, qui le précipite de ses solutions aqueuses.

Saveur salée et amère, non vénéneux.

La calcination du sel sec à l'abri de l'air le décompose en cyanure de potassium, azote et carbure de fer.

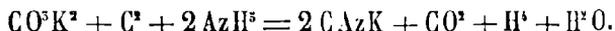
Les agents oxydants, ainsi que le chlore ou le brome, agissant sur les solutions aqueuses, le convertissent en ferricyanure ou prussiate rouge :



L'ancien procédé de fabrication du cyanure jaune, qui est loin d'être complètement abandonné, consiste à fondre au rouge un mélange de carbonate de potasse, de matériaux organiques azotés, tels que poils, cornes, cuirs, sang desséché, charbon animal, et de fer divisé (rognures de fer de toute espèce). La masse refroidie est lessivée, les solutions sont amenées à cristallisation par concentration, enfin les cristaux sont purifiés par de nouvelles cristallisations aqueuses.

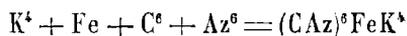
On comprend facilement, vu les conditions de formation du cyanogène (voir tome II, p. 569), comment il peut se former du cyanure de potassium. L'excès de charbon de la matière organique réduit au rouge vif le carbonate de potasse. Le potassium, le carbone et l'azote se trouvant en présence à l'état naissant s'unissent pour former le composé ternaire CAzK.

Il peut se faire aussi que de l'ammoniaque formée par la décomposition des matières animales sous l'influence du carbonate de potasse réagisse sur le mélange de ce même carbonate et de charbon, d'après l'équation

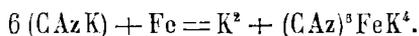


On admettait autrefois que le fer divisé ajouté à la masse en fusion servait à former dans cette masse même du ferrocyanure de potassium. Le lessivage du produit n'avait, d'après cela, d'autre but que de dissoudre le cyanure jaune et de le séparer du résidu insoluble, pour l'amener à cristallisation.

La réaction donnant naissance au ferrocyanure serait donc



ou encore



Le potassium mis en liberté dans la dernière équation servirait à former de nouvelles quantités de cyanure de potassium.

Le raisonnement et l'expérience contredisent cette théorie :

On sait, en effet, que le cyanure jaune chauffé au rouge se décompose en azote, carbure de fer et cyanure de potassium.

Chauffé au rouge, en présence d'un excès de carbonate de potasse, il donne du cyanure de potassium, de l'acide carbonique et de l'oxyde ferreux; ce dernier corps est réduit soit par le charbon s'il y a un excès dans la masse, soit par le cyanure de potassium qu'il transforme en cyanate si le charbon fait défaut.

On voit, d'après cela, que de toute façon le produit de la calcination ne peut contenir du ferrocyanure de potassium et que le fer ajouté doit y rester sous une autre forme qu'à l'état de ferrocyanure.

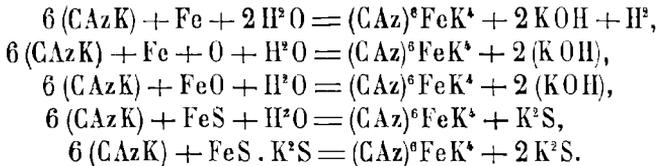
L'expérience directe prouve qu'il en est bien ainsi.

Si, comme l'a montré Liebig, on épuise la masse fondue et refroidie avec de l'alcool faible, on lui enlève du cyanure de potassium, sans trace de ferrocyanure. Le résidu épuisé repris par l'eau ne cède plus trace de ferrocyanure à ce dissolvant. Si, au contraire, on laisse digérer avec le résidu insoluble la solution alcoolique de cyanure de potassium, après avoir chassé l'alcool, on voit la liqueur se colorer en jaune et se charger de ferrocyanure. Il est évident, d'après ce résultat, que ce sel ne prend naissance qu'au moment du lessivage, par l'action du cyanure alcalin sur les produits ferrugineux contenus dans la partie insoluble dans l'alcool étendu.

En voici une autre preuve, due à Hoffmann. Le cyanure jaune n'est pas décomposé par un mélange d'alcool et d'acide acétique; on devrait donc en retrouver, s'il préexistait, après avoir traité le produit brut, après fusion, par l'alcool chargé d'acide acétique. Il n'en est rien; en effet, ce mélange acide ayant détruit le cyanure de potassium, il ne peut plus se former de ferrocyanure.

Le ferrocyanure de potassium prend naissance, comme on peut le

démontrer expérimentalement, par l'action d'une solution de cyanure de potassium sur le fer métallique, à l'abri ou en présence de l'air, sur les oxydes de fer, le sulfure de fer et le sulfure double de fer et de potassium. On a :



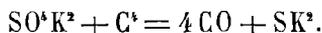
On peut admettre que ces réactions, et notamment les deux dernières, interviennent pendant la digestion de la masse fondue.

Signalons encore dans la masse brute, résultant de la fusion du carbonate de potasse avec la matière organique, la présence constante de sulfocyanure de potassium, dont la proportion atteint 7 à 19 pour 100 du poids du ferrocyanure que l'on peut en extraire. Le fait est d'autant plus remarquable que le sulfocyanure chauffé avec du carbonate de potasse se convertit entièrement en cyanate, avec formation de sulfure alcalin.

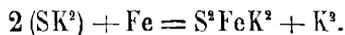
C'est au charbon en excès que l'on doit attribuer la stabilité du sulfocyanure en présence du carbonate.

La formation du sulfocyanure constitue une perte irréparable de composé cyanique dans la préparation du ferrocyanure et ne peut être transformé en ce dernier sel par aucun moyen pratique.

D'après cette théorie, l'addition du fer divisé à la masse fondue paraît superflue. En pratique, il joue cependant un rôle important, en préservant d'une usure trop prompte la sole des fours à réverbère dans lesquels s'opère la calcination. En effet, le sulfate de potasse contenu dans le carbonate employé est réduit à l'état de sulfure, tant par le charbon de la matière organique que par le fer des récipients :



Ce sulfure de potassium réagit sur le fer pour donner du sulfure double :



Le potassium, au lieu de devenir libre, réagit soit sur le sulfate, soit sur le carbonate.

Le soufre contenu dans les matières animales employées intervient également pour aider à la formation du sulfure de fer. Tous ces phénomènes doivent donc se traduire par une corrosion progressive des

réipients, corrosion que l'on atténue en grande partie en ajoutant le fer divisé au produit en fusion.

Le cyanate de potasse que l'on trouve dans la masse brute calcinée peut dériver de diverses sources : oxydation du cyanure de potassium au contact de l'air ou sous l'influence de l'oxyde de fer; action du cyanure de potassium sur le sulfate de potasse avec formation de cyanate, de sulfocyanate et de sulfure alcalin; une partie de ce cyanate, réagissant à son tour sur le sulfure alcalin en présence du charbon, se convertit en sulfocyanure et cyanure de potassium.

Le cyanate de potasse qui reste dans la masse brute est, comme le sulfocyanure, perdu pour la production du cyanure jaune, l'ébullition avec l'eau le transformant facilement en ammoniaque et carbonate de potasse.

Les matières animales employées dans la fabrication du cyanure jaune sont généralement des résidus de peu de valeur : déchets de corne, ongles; déchets de laine; déchets de cuirs de toute sorte; tendons, etc.

Leur valeur dépend de la richesse en azote, qui peut varier de 6 à 16 pour 100.

Le soufre contenu dans ces produits servant à augmenter la dose de sulfocyanure est une cause de perte. Sa proportion varie de 0,81 (laine) à 3,0 et 4,0 pour 100 (corne et poil de chevaux).

La richesse en cendre, en grande partie formée de sels alcalino-terreux (carbonates, phosphates), variant de 1 à 10 pour 100, influe également d'une manière fâcheuse sur le rendement.

Ces divers produits sont tantôt employés en nature, tantôt on leur fait subir une distillation sèche qui les convertit en une masse charbonneuse riche en azote.

La fusion se fait généralement dans un four à réverbère ouvert, dont la sole reçoit une cuvette en fonte.

Le foyer est placé en contre-bas de la sole. Au moyen d'un registre placé près de l'autel, on peut à volonté régler le tirage. La flamme est maintenue réductrice.

On introduit dans la cuvette de la sole 1 partie de potasse fraîche et 2 à 4 parties de potasse provenant de l'évaporation et de la dessiccation de l'eau mère du cyanure jaune brut d'une opération antérieure. Cette dernière potasse contient l'excès de carbonate qui n'a pas réagi, mais qui est considérable, ainsi que les sels étrangers contenus naturellement dans la potasse et les matières minérales provenant des substances azotées. Il est évident que, ces impuretés s'accumulant d'une opération à l'autre, les eaux mères finiront par devenir impropres à servir à de nouveaux traitements et devront être rejetées.

Lorsque la potasse introduite dans le four a été amenée au rouge vif, on ajoute peu à peu le mélange des matières azotées préalablement deséchées et réduites en menus fragments, avec 6 à 8 pour 100 de fer, en employant au plus 120 à 140 parties de matières organiques pour 100 de potasse.

Les additions se succèdent d'abord assez rapidement et sont espacées davantage à la fin. Lorsqu'on fait usage de matériaux carbonisés, on traite 170 parties de charbon azoté pour 100 de potasse. Après chaque addition, pendant laquelle on ferme le registre de tirage, il se produit une vive réaction, avec dégagement de gaz combustibles, de vapeur d'eau et d'acide carbonique. Au moyen de ringards, le tout est mélangé aussi intimement que possible, puis on ferme l'orifice de chargement. Vers la fin, les réactions sont moins tumultueuses et la masse pâteuse menace moins de déborder. On chauffe encore pendant une 1/2 heure, puis on fait couler le produit dans des seaux en tôle où il se fige. La température doit être assez élevée et voisine du rouge blanc.

Les pains solidifiés, formés par un mélange de cyanure, cyanate, sulfocyanure, carbonate de potassium en grand excès, charbon, hydrate de potasse, fer, sulfure de fer et de potassium, silice, phosphates, etc., sont, après refroidissement, convertis en menus fragments et mis à digérer avec de l'eau ou des eaux mères faibles d'une opération antérieure, dans de grands récipients en fonte, pendant 24 heures, à une température de 60 à 80°, que l'on élève vers la fin jusqu'à près de 100°. Lorsque les fragments sont complètement désagrégés et que la liqueur a atteint une concentration de 15 à 20° Baumé, on laisse refroidir et reposer, puis on soutire le liquide éclairci pour le concentrer à 32° Baumé dans des chaudières chauffées par les gaz des fours de fusion. De là la solution est versée dans des cristallisoirs en bois, où elle dépose des cristaux de sel brut (ferrocyanure impur). Les eaux mères amenées par une nouvelle concentration à 36-40° Baumé déposent une nouvelle quantité de sel, beaucoup moins pur que le premier. Ce dernier est redissous à part, de manière à former une solution à 30°, qui fournit une cristallisation équivalente à la première et que l'on raffine en même temps. Les boues séparées par décantation de la première lessive sont reprises deux ou trois fois par de l'eau et fournissent des lessives plus faibles, utilisées pour traiter des matériaux non épuisés.

Le sel brut est dissous dans l'eau chaude; les solutions à 32° Baumé, complètement éclaircies, sont abandonnées au refroidissement lent dans des cristallisoirs profonds en tôle ou en bois, préservés d'un refroidissement trop rapide. Au bout de ce temps et lorsque la cristallisation est achevée, on soutire l'eau mère qui sert à redissoudre une nouvelle

quantité de sel brut; la deuxième solution reversée dans le cristalliseur produit l'accroissement des premiers cristaux déposés, qui atteignent ainsi, à la suite d'opérations répétées, des dimensions considérables. En suspendant dans le liquide des ficelles auxquelles adhèrent des cristaux, on obtient des pains formés de volumineux cristaux superposés.

Le résidu noir, insoluble, dont le poids représente de 14 jusqu'à 55 pour 100 de celui de la masse fondue, retient encore des quantités notables de potasse sous forme de silicates multiples. C'est à cette cause qu'il faut en grande partie attribuer les pertes d'alcali éprouvées dans la fabrication du ferrocyanure. Ces pertes, jointes à celles de l'azote, dont une partie se dégage sous forme d'ammoniaque ou se trouve convertie en sulfocyanure, ont conduit à la recherche de procédés nouveaux, permettant de mieux utiliser les matières premières.

Parmi les nombreuses méthodes proposées, nous signalerons plus particulièrement les procédés suivants :

1° Kamrodt a proposé de former le cyanure de potassium en faisant passer du gaz ammoniac à travers un mélange de charbon et de carbonate de potasse porté au rouge.

2° Brunquett utilise la réaction de Langlois et Kuhlmann. L'ammoniaque passant à travers une colonne de charbon incandescent fournit du cyanhydrate d'ammoniaque, que l'on dirige dans une solution de sulfate ferreux. Le cyanure ferreux qui se précipite peut être facilement converti en cyanure jaune au moyen du carbonate de potasse.

3° Margueritte et Sourdeval font réagir à haute température l'azote atmosphérique sur un mélange de charbon et de baryte. Ce mélange étant infusible se laisse pénétrer par les gaz dans toute sa masse. Le cyanure de baryum peut ensuite être transformé par double décomposition en cyanure de potassium, avec lequel on formera le ferrocyanure par les méthodes connues.

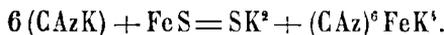
4° Dans le procédé Géllis, on mélange à froid du sulfure de carbone et du sulfhydrate d'ammoniaque, de manière à former du sulfocarbonate d'ammonium, $CS \begin{matrix} \text{S. AzH}^3 \\ \text{S AzH}^3 \end{matrix}$.

Ce sel, chauffé à 100° avec du sulfure de potassium, fournit du sulfocyanure de potassium, du sulfhydrate d'ammoniaque et de l'hydrogène sulfuré, que l'on peut condenser dans de l'ammoniaque :

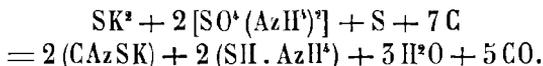


Le sulfocyanure chauffé avec du fer donne du sulfure de fer et du cyanure de potassium. En traitant la masse par l'eau on provoque la

formation de ferrocyanure :



5° D'après Fleck, on fond un mélange de sulfure de potassium, de sulfate d'ammoniaque, de soufre et de charbon. Il se dégage du sulfhydrate d'ammoniaque et il se forme du sulfocyanure de potassium, que l'on transforme en ferrocyanure comme dans le procédé Gélis :



6° Gauthier-Bouchard utilise le résidu de l'épuration du gaz de l'éclairage par le procédé Laming pour en extraire les cyanures qu'ils renferment. Ces résidus épuisés sont d'abord lavés à l'eau pour enlever les sels ammoniacaux solubles. La partie insoluble mélangée avec de la chaux (30 kilogrammes de chaux par mètre cube) est soumise à deux lessivages méthodiques, séparés par une exposition de 4 mois à l'air du résidu du premier lessivage. Le liquide se charge ainsi de ferrocyanure de calcium, que l'on transforme en ferrocyanure potassique par double décomposition avec du carbonate de potasse.

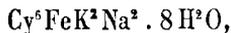
Les eaux mères sont utilisées pour la préparation du bleu de Prusse.

Ferrocyanure de sodium, $\text{Cy}^6 \text{FeNa}^4 . 12 \text{H}^2\text{O}$. — Cristaux prismatiques, jaune clair, transparents et efflorescents, très solubles dans l'eau. Si l'on ajoute assez d'alcool pour amener un trouble persistant dans une solution bouillante de ferrocyanure de sodium, il se sépare par refroidissement de longs prismes clinorhombiques de ferrocyanure à 9 molécules d'eau.

Ce sel peut se préparer comme celui de potassium, en remplaçant la potasse par le carbonate de soude; mais les rendements sont moins favorables à doses d'azote organique égales; de plus, le ferrocyanure cristallise en mélange avec du carbonate.

On obtient ce sel plus pur en décomposant le ferrocyanure de cuivre par le sulfure de sodium.

Ferrocyanures doubles de potassium et de sodium. — On connaît deux sels doubles : l'un répond à la formule $4 (\text{Cy}^6 \text{FeK}^2 \text{Na}) + 7 \text{H}^2\text{O}$ et se prépare en réduisant le ferricyanure de potassium par un mélange de glucose et de soude caustique. Il se présente sous forme de tables rhombiques à éclat vitreux, non efflorescentes. Le second,



cristallise en octaèdres rhombiques. Il se prépare par double décompo-

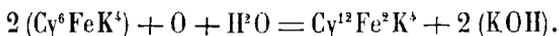
sition entre le ferrocyanure double de potassium et de baryum $\text{Cy}^6\text{FeK}^2\text{Ba}_2$ et le sulfate de sodium, à chaud.

Ferrocyanure d'ammonium, $\text{Cy}^6\text{Fe}(\text{AzH}^4)^2 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux isomorphes avec ceux du sel potassique. Sa solution aqueuse évaporée à l'air dégage du cyanure d'ammonium; il se forme en même temps du cyanure ferreux, qui par oxydation se colore en bleu et donne du bleu de Prusse.

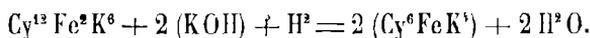
Il se prépare en saturant l'acide ferrocyanhydrique par l'ammoniaque ou en décomposant le ferrocyanure de plomb par le carbonate d'ammoniaque.

Ferricyanure de potassium, $\text{Cy}^{12}\text{Fe}^3\text{K}^6$. — Cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, souvent volumineux, anhydres, de couleur rouge-rubis foncé. 100 parties d'eau en dissolvent 56 parties à la température de 10° . Les solutions aqueuses de ferricyanure se conservent dans l'obscurité ou lorsqu'elles ne sont exposées qu'à la lumière jaune. La lumière blanche détruit le ferricyanure, avec production de ferrocyanure et d'un précipité bleu.

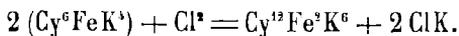
Ce sel prend naissance lorsqu'on soumet le cyanure jaune à des influences oxydantes :



Réciproquement, les agents rédacteurs, en présence de la potasse, le ramènent à l'état de ferrocyanure :



En grand, on fait réagir le chlore gazeux sur du cyanure jaune pulvérisé et étalé en couches minces, comme la chaux dans la préparation du chlorure de chaux solide :



La masse est reprise par l'eau et le ferricyanure est séparé par cristallisation du chlorure de potassium.

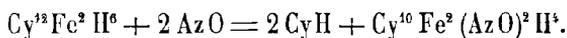
On utilise fréquemment ses propriétés oxydantes; ses principales applications sont la teinture et l'impression en bleu.

Ferricyanure de sodium, $\text{Cy}^{12}\text{Fe}^3\text{Na}^6 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — Cristallise en beaux prismes de couleur rouge-rubis, déliquescents et très solubles. Il se prépare, comme le sel potassique, par l'action du chlore sur une solution de ferrocyanure de sodium. Le liquide concentré est additionné d'alcool qui précipite le ferrocyanure non attaqué, puis abandonné à l'évaporation spontanée.

Ferricyanure d'ammonium, $\text{Cy}^{12}\text{Fe}^2(\text{AzH}^4)^6 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. — Cristallise en beaux prismes rhombiques rouge-rubis, inaltérables à l'air. Ses solutions sont plus stables que celles du ferricyanure potassique; on le prépare du reste comme ce dernier sel.

NITROPRUSSIATES.

L'acide nitroprussique, $\text{Cy}^{16}\text{Fe}^2(\text{AzO})^2\text{H}^4$ ou $\text{Cy}^3\text{Fe}(\text{AzO})\text{H}^2$, peut être envisagé comme de l'acide ferricyanhydrique dans lequel 2 molécules d'acide cyanhydrique sont remplacées par 2 groupes AzO . Il se forme, en effet, par l'action du bioxyde d'azote sur l'acide ferricyanhydrique. On a



On le prépare généralement sous la forme de sels de soude ou de potasse cristallisables, en oxydant le cyanure jaune par l'acide azotique. On peut admettre que dans cette réaction il se produit tout d'abord de l'acide ferrocyanhydrique, que l'action oxydante de l'acide nitrique convertit en acide ferricyanhydrique; enfin le bioxyde d'azote résultant de la réduction de l'acide azotique transforme l'acide ferricyanhydrique en acide nitroprussique. Le liquide acide est neutralisé par la potasse ou par la soude et amené par concentration à cristallisation. Il se sépare d'abord des nitrates alcalins.

Il convient de verser en une fois 850 parties d'acide azotique ordinaire étendu de son volume d'eau sur 422 parties de cyanure jaune en poudre. La réaction s'établit peu à peu à froid; le liquide prend une teinte foncée; en même temps il se dégage de l'acide cyanhydrique, ainsi que de l'azote et de l'acide carbonique produits par une réaction secondaire¹.

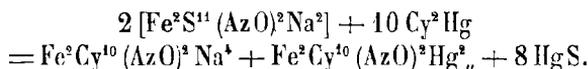
Lorsque la réaction commence à se calmer, on chauffe la capsule au bain-marie jusqu'à disparition complète de l'acide ferricyanhydrique, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne précipite plus en bleu les sels ferreux.

Par refroidissement il se dépose du nitrate de potasse. Le liquide décanté de dessus ces cristaux est neutralisé par le carbonate de potasse ou de soude; on filtre pour séparer un précipité vert; on concentre et on laisse refroidir, ce qui fournit une nouvelle cristallisation de nitrate. Enfin l'eau mère abandonnée à elle-même dépose des cristaux de nitroprussiate de potasse ou de soude.

1. Action de l'acide azotique sur l'acide cyanhydrique.

Les nitroprussiates alcalins prennent aussi régulièrement naissance par l'action du cyanure de mercure sur les nitrosulfures alcalins de fer (Roussin).

En admettant la formule de M. Roussin pour le nitrosulfure de fer et de sodium, on aurait



Le nitroferrocyanure de mercure formé en même temps que celui de sodium resterait mélangé au sulfure de mercure en raison de son insolubilité.

La transformation inverse du nitroprussiate de sodium en nitrosulfure par l'action du sulfure de sodium serait représentée par l'équation



Les nitroprussiates alcalins sont solubles dans l'eau; ils cristallisent facilement. Les cristaux, ainsi que les solutions, sont colorés en rouge-rubis foncé. Leurs solutions donnent avec les sulfures alcalins une belle coloration pourpre très intense, mais peu stable; la réaction ne s'arrête pas en effet à la formation du corps pourpre et donne finalement du nitrosulfure.

Nitroprussiate de potassium, $\text{Fe}^2\text{Cy}^{10} (\text{AzO})^2\text{K}^4$. — Prismes rouge-rubis du système monoclinique. Plus soluble et moins facilement cristallisable que le sel de sodium.

Nitroprussiate de sodium, $\text{Fe}^2\text{Cy}^{10} (\text{AzO})\text{Na}^4 \cdot 4 \text{H}^2\text{O}$. — Cristaux rouge-rubis. Semblables à ceux du ferrocyanure de potassium, appartenant au système orthorhombique. Non déliquescent, soluble dans 2,5 parties d'eau à 15°.

Nitroprussiate d'ammonium, $\text{Fe}^2\text{Cy}^{10} (\text{AzO})^2 \cdot (\text{AzH}^4)^4$. — Sel très altérable, dont la solution fournit du bleu de Prusse par ébullition. Il cristallise en prismes rhombiques.

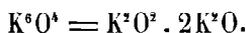
OXYDES ET HYDRATES D'OXYDES DE POTASSIUM.

Le potassium chauffé dans l'oxygène ou l'air sec s'enflamme et brûle activement, en se convertissant en peroxyde. Il convient de placer le métal alcalin dans une coupelle en argent et de commencer la réaction avec de l'air sec, en la terminant dans l'oxygène. La composition de ce corps, découvert par Gay-Lussac et Thénard, correspond, d'après les

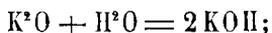
recherches de M. Vernon-Harcourt qui en a repris l'étude, à la formule KO^2 ou K^2O^4 .

Chauffé avec du potassium métallique dans un creuset en argent, il se convertit en protoxyde anhydre K^2O ; ce dernier corps prend aussi naissance lorsqu'on expose de minces lames du métal au contact de l'air sec.

On a encore signalé l'existence d'oxydes intermédiaires K^8O^5 ou K^4O^3 formés par l'action de l'air sec sur le potassium à une température modérée (65^0). Par oxydation du potassium au moyen de l'acide azoteux on obtient un oxyde intermédiaire, de formule



Ces divers oxydes anhydres réagissent énergiquement sur l'eau : le protoxyde se convertit en hydrate d'oxyde,



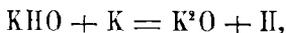
le peroxyde et les oxydes intermédiaires dégagent en même temps de l'oxygène,



L'hydrogène transforme le protoxyde en hydrate, avec mise en liberté de métal,



Cette réaction est accompagnée d'un dégagement de chaleur; la transformation inverse,



que l'on avait indiquée comme un moyen de préparer le protoxyde anhydre, ne peut donc se produire (Beketoff).

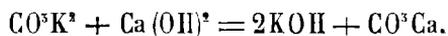
Peroxyde, K^2O^4 . — Corps solide jaune, fusible au rouge et cristallisant par refroidissement en lamelles. Une calcination prolongée le convertit en protoxyde.

Protoxyde, K^2O . — Masse blanche, fusible au rouge vif et volatilisable au rouge blanc. En présence de l'oxygène à chaud il se convertit en peroxyde.

Hydrate d'oxyde, hydrate de potasse, potasse caustique, KHO. — Solidifié par refroidissement après fusion au rouge sombre, il se présente sous la forme d'une masse cristalline fibreuse, blanche, aisément

fusible au rouge sombre et volatile sans décomposition au rouge vif ; au contact de l'air, il attire rapidement l'humidité et tombe en déliquescence ; en même temps il se forme du carbonate par absorption de l'acide carbonique de l'air. La potasse caustique est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. 1 partie d'hydrate se dissout dans 1/2 partie d'eau, avec dégagement de chaleur¹. Le phénomène thermique est dû à la formation d'un hydrate $\text{KHO} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, qui cristallise en rhomboédres aigus lorsque, après avoir dissous la potasse caustique à chaud dans le moins d'eau possible, on laisse refroidir la liqueur à l'abri de l'acide carbonique. Cet hydrate se dissout dans l'eau avec abaissement de température² ; il perd dans le vide sec les 7/8 de son eau de cristallisation, en laissant un résidu qui contient $4\text{KOH} \cdot \text{H}^2\text{O}$.

L'hydrate de potasse, qui reçoit des applications variées, se prépare généralement en faisant réagir sur une solution convenablement étendue de carbonate de potasse un léger excès d'hydrate de chaux :



L'hydrate de chaux n'agit que sur des solutions étendues de carbonate de potasse. On opère à chaud dans une marmite en fonte, en employant 1 partie de carbonate alcalin, 1 partie de chaux éteinte de bonne qualité et 10 à 12 parties d'eau. Après quelques instants d'ébullition, le carbonate de chaux grenu qui s'est formé se dépose rapidement ; le liquide clair ne fait plus effervescence par l'addition d'acide chlorhydrique et ne trouble pas l'eau de chaux. La solution éclaircie est décantée et rapidement évaporée au bouillon dans une capsule en nickel ou en argent, afin d'empêcher l'accès de l'acide carbonique de l'air en maintenant une atmosphère de vapeur d'eau à la surface du liquide. Les dernières portions d'eau sont éliminées en portant finalement la masse fondue au rouge sombre, jusqu'à fusion tranquille. Le produit liquide est coulé dans une lingotière et conservé dans des flacons bien bouchés, à l'abri de l'humidité et de l'acide carbonique. La dessiccation de la potasse caustique commerciale n'est pas poussée aussi loin ; la proportion d'eau en excès par rapport à l'hydrate réel KOH atteint quelquefois 50 pour 100 de la masse totale ; c'est là une limite extrême, au delà de laquelle la masse fondue ne se solidifierait plus entièrement. Généralement il reste 0,88 H^2O pour KOH , soit 22 pour 100. Ainsi obtenue, la potasse caustique peut contenir, outre l'hydrate réel et l'excès

1. 12,490 calories pour KOH dans $200 \times \text{H}^2\text{O}$.

2. — 0,500 calories. La potasse caustique du commerce, qui renferme pour KOH 0,88 H^2O , ne dégage que 4,600 calories en se dissolvant dans un excès d'eau. Il résulte de là qu'il existe un autre hydrate $\text{KOH} \cdot \text{H}^2\text{O}$, dont la formation dégage 7,890 calories.

d'eau dont il vient d'être question, du carbonate de potasse provenant de l'absorption de l'acide carbonique de l'air pendant les manipulations et de l'action de la potasse fondue sur les poussières organiques; des sels solubles (chlorures, sulfates alcalins) renfermés comme impurétés dans le carbonate employé et dont on évite la présence en ne traitant que du carbonate pur.

Cette potasse impure, dite *potasse à la chaux*, peut être purifiée par dissolution dans l'alcool fort (94°) qui ne dissout pas le carbonate, les chlorures, les sulfates. La liqueur claire décantée est distillée dans une cornue pour chasser la majeure partie de l'alcool; le résidu, évaporé à fusion tranquille dans une capsule en argent, donne un produit exempt presque entièrement de chlorures et de sulfates alcalins, mais pouvant contenir du carbonate : c'est la *potasse à l'alcool*. Si le carbonate de potasse employé renferme du carbonate de soude, la potasse restera mélangée de soude caustique. Il convient aussi d'éviter autant que possible les manipulations, et surtout les concentrations, dans des vases en verre, qui sont attaqués et cèdent de la silice.

Voici un autre procédé, également avantageux, pour préparer la potasse pure :

A une solution de sulfate de potasse, sel qu'il est facile d'obtenir exempt de matières étrangères, on ajoute à chaud une quantité équivalente de baryte hydratée. Après repos, la liqueur claire qui surmonte le dépôt de sulfate barytique est décantée et évaporée à l'abri de l'acide carbonique de l'air. Il faut avoir soin de n'employer que de l'hydrate de baryte purifié par cristallisation.

L'hydrate de potasse est une base énergique; il déplace de leurs combinaisons salines la chaux, la magnésie, les hydrates d'oxydes terreux et métalliques et forme avec les acides minéraux énergiques, tels que l'acide azotique, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, des sels à réactions neutres. Avec les acides faibles (acides borique, carbonique, etc.) elle donne des combinaisons salines à réaction alcaline.

Les sels de potasse sont généralement incolores, à moins que l'acide ne soit coloré (acides métalliques); la plupart sont solubles dans l'eau, à l'exception du fluosilicate, qui est insoluble, gélatineux et demi-transparent. Le picrate, le chloroplatinate, le perchlorate, le bitartrate, le nitrite double de cobalt et de potasse sont peu solubles, grenus et cristallins. En raison de cette insolubilité relative, on peut employer l'acide picrique, l'acide chloroplatinique, l'acide perchlorique, le bitartrate de sodium, un mélange de chlorure de cobalt et d'acétate de soude additionné d'acide acétique en excès, l'acide hydrofluosilicique comme réactifs des sels de potasse.

Ceux-ci ne précipitent pas :

Par l'hydrogène sulfuré en présence de l'acide chlorhydrique libre ;
 Par le sulfhydrate d'ammoniaque en présence de l'ammoniaque en excès et du chlorhydrate d'ammoniaque ;

Par le carbonate d'ammoniaque en présence de l'ammoniaque libre ;

Par le phosphate de soude en présence de l'ammoniaque et du chlorhydrate d'ammoniaque.

Ces caractères négatifs les distinguent des sels métalliques, des sels terreux, alcalino-terreux et de la magnésie.

L'action précipitante de l'acide hydrofluosilicique, du bitartrate de soude, de l'acide perchlorique, de l'acide chloroplatinique, du nitrite de cobalt, de l'acide picrique leur est commune avec les sels ammoniacaux, les sels de rubidium et de césium.

Les sels ammoniacaux se distinguent aisément par leur volatilité à chaud et par le dégagement d'ammoniaque qu'ils donnent sous l'influence d'un hydrate alcalin ou alcalino-terreux. Quant aux sels de rubidium et de césium, ils sont caractérisés par l'examen spectroscopique.

Les sels de potassium, notamment le chlorure, colorent la flamme d'un bec Bunsen en pourpre violacé. Cette coloration est masquée par la flamme jaune du sodium lorsque le produit renferme une proportion sensible de sel sodique. Mais en examinant la flamme à travers un verre bleu ou un vase prismatique rempli d'une solution de carmin d'indigo, ce qui permet de faire varier l'épaisseur de la couche, on masque la couleur jaune et on met en évidence la couleur pourpre-violacé des sels potassiques.

OXYDES ET HYDRATES D'OXYDES DE SODIUM.

Peroxyde de sodium, Na^2O^2 . — Il se forme lorsqu'on dirige un courant d'oxygène sec en excès sur du sodium chauffé. Le métal alcalin brûle avec moins d'énergie que le potassium et se convertit en une masse blanche à froid, fusible et devenant jaune à chaud.

Le peroxyde de sodium est soluble dans l'eau, avec élévation de température ; sa solution, évaporée à la température ordinaire, dépose des cristaux tabulaires à 8 molécules d'eau de cristallisation, $\text{Na}^2\text{O}^2 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$, qui, séchés au-dessus de l'acide sulfurique, perdent $6\text{H}^2\text{O}$ en laissant un hydrate de formule $\text{Na}^2\text{O}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$.

En ajoutant un excès d'eau oxygénée à une solution d'hydrate de soude à 20 pour 100 et en précipitant par l'alcool, on provoque la séparation d'un hydrate $\text{Na}^2\text{O}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$ cristallisé.

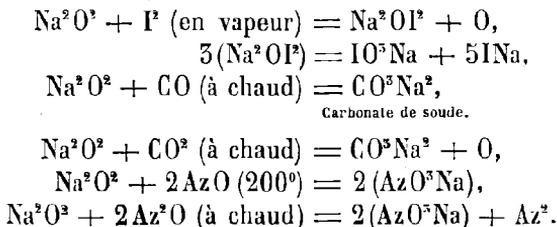
Les solutions aqueuses d'hydrate de peroxyde de sodium se décomposent lentement à la température ordinaire, en perdant de l'oxygène ; la

décomposition est plus rapide à l'ébullition. La présence d'un acide libre augmente la stabilité de l'hydrate de peroxyde dissous.

Avec l'oxyde d'argent l'hydrate de peroxyde dissous dégage de l'oxygène à froid :



Les réactions, représentées par les équations suivantes, offrent de l'intérêt :



Une solution de peroxyde de sodium versée dans un excès d'une solution de sel cuivrique donne un précipité jaune de peroxyde de cuivre.

Protoxyde de sodium, Na^2O . — Masse grise à cassure conchoïde, fusible au rouge vif. Se prépare en chauffant le peroxyde de sodium avec du sodium métallique dans un creuset en argent. Chauffé dans un courant d'hydrogène, il se convertit en hydrate, avec mise en liberté de métal :



L'oxyde de carbone donne



Ces deux réactions sont d'accord avec les lois générales de la thermochimie (principe du travail maximum) :



Hydrate de soude, soude caustique, NaOH . — Après fusion, il se solidifie en une masse cristalline radiée, assez semblable à l'hydrate de potasse. Au contact de l'air, il commence par attirer l'humidité et à tomber en déliquescence. Ce dernier phénomène ne tarde pas à être enrayé et contre-balancé par la production de carbonate de soude efflorescent.

La soude caustique fond au-dessous du rouge; elle est moins volatile que la potasse.

Elle est très soluble dans l'eau et déliquescente; une solution saturée à froid renferme 36,8 pour 100 de soude, offre une densité de 1,500 et bout à 130°.

En refroidissant au-dessous de 0° une lessive de soude d'une densité de 1,385 et contenant environ 28 pour 100 d'oxyde anhydre, on provoque le dépôt de gros cristaux vitreux, fusibles à + 6°, dont la composition correspond à la formule $2\text{NaOH} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$. Ils perdent $4\text{H}^2\text{O}$ au-dessus de l'acide sulfurique. Ce sont des prismes orthorhombiques. Les cristaux de soude caustique hydratée se dissolvent dans l'eau avec abaissement de température, tandis que la soude NaOH s'y dissout avec dégagement de chaleur.

L'hydrate de soude est, comme celui de potasse, soluble dans l'alcool, qui peut servir à le séparer de diverses impuretés : carbonate, sulfate, chlorure.

La soude caustique se prépare absolument comme la potasse caustique, en remplaçant le carbonate ou le sulfate de potasse par les sels sodiques correspondants.

En raison de son prix moins élevé et de l'infériorité de son poids moléculaire, on emploie la soude de préférence à la potasse partout où la nature de l'alcali mis en réaction est indifférente.

Les sels de soude, généralement solubles et incolores, de saveur salée ou amère, ne précipitent ni par l'acide sulfhydrique en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, ni par le sulfhydrate d'ammoniaque en présence de l'ammoniaque et du chlorhydrate d'ammoniaque, ni par le carbonate d'ammoniaque en présence de chlorhydrate d'ammoniaque, ni par le phosphate de soude additionné de sel ammoniac. L'acide perchlorique, le bitartrate de soude, l'acide chloroplatinique, l'acide picrique, le nitrite de cobalt acidulé à l'acide acétique, ne précipitent pas les sels sodiques. Le pyroantimoniate de potasse $\text{Sb}^2\text{O}^7\text{K}^2\text{H}^2$ (biméta-antimoniate de Fremy) donne avec les sels de soude un précipité grenu et cristallin de pyroantimoniate de soude, $\text{Sb}^2\text{O}^7\text{Na}^2\text{H}^2$.

La coloration jaune intense que les sels de soude communiquent à la flamme d'un bec Bunsen et la raie jaune D que l'on observe avec le spectroscope constituent les meilleurs caractères positifs de ces sels.

OXYDES ET HYDRATES D'OXYDES DE LITHIUM.

Le lithium brûle avec éclat dans l'oxygène; après refroidissement dans ce gaz, on obtient une masse poreuse, blanc-jaunâtre, qui est un mélange de protoxyde Li^2O et d'un peroxyde.

Le protoxyde anhydre peut s'obtenir en décomposant le nitrate au

rouge, dans un creuset d'argent, en présence du cuivre. Il est blanc, à cassure cristalline. Au contact de l'eau il s'hydrate et se dissout peu à peu, en dégageant de la chaleur et en se changeant en hydrate.

L'hydrate de lithine, LiOH , est blanc, fusible au-dessous du rouge, onctueux au toucher, à cassure cristalline, soluble dans l'eau et faiblement déliquescent, beaucoup moins soluble que les hydrates potassique et sodique.

Les solutions ont une réaction fortement alcaline et sont caustiques.

Il est indécomposable par la chaleur et par le charbon au rouge.

Fondu dans un vase de platine, il attaque le métal et devient rouge. L'oxyde anhydre pur ne l'attaque pas.

La solution de lithine évaporée dans le vide donne des cristaux contenant 1 molécule d'eau, $\text{LiOH} \cdot \text{H}^2\text{O}$.

Il se prépare facilement en décomposant le carbonate de lithine par la chaux.

Les sels de lithine sont incolores, généralement solubles, à l'exception du phosphate $\text{PhO}^4\text{Li}^3\text{Aq}$, du carbonate CO^5Li^2 , qui sont très peu solubles.

Comme les sels de soude, ils ne sont pas précipités par l'hydrogène sulfuré, le sulfhydrate d'ammoniaque, l'acide perchlorique, le bitartrate de soude, l'acide chloroplatinique, l'acide picrique, le nitrite de cobalt.

Comme caractère analytique, on peut utiliser l'insolubilité du phosphate trilitique, en opérant avec une liqueur qui ne renferme que des sels alcalins et pas de sels ammoniacaux. A cet effet, la solution additionnée d'un excès de carbonate de soude est évaporée à sec ; le résidu calciné est repris par l'eau ; la solution est additionnée de phosphate de soude et d'un peu de soude caustique. La liqueur se trouble par concentration ; le résidu de l'évaporation à siccité traité par de l'eau légèrement ammoniacale laisse une poudre blanche insoluble.

Les carbonates alcalins (potasse, soude, ammoniaque) ne précipitent du carbonate de lithine que dans des solutions suffisamment concentrées.

La coloration rouge-pourpre que les sels de lithine (notamment le chlorure) communiquent à la flamme de l'alcool ou d'un bec Bunsen, et la raie rouge spéciale que l'on observe au spectroscope, sont les caractères les plus certains et les plus sensibles capables de révéler la présence d'un sel de lithium.

OXYDES ET HYDRATES D'OXYDES DE RUBIDIUM, DE CÉSIIUM ET D'AMMONIUM.

Hydrate de rubidium, $RbOH$. — Masse blanche, à reflets grisâtres, fusible sans décomposition au-dessous du rouge, à cassure lamelleuse, non cristalline. Très soluble, déliquescent, caustique et fortement alcalin ; très soluble dans l'alcool.

On le prépare comme la potasse, en décomposant le sulfate de rubidium dissous par une dose équivalente d'hydrate de baryte et en évaporant le liquide clair dans une capsule en argent. L'hydrate de rubidium, comme celui de potassium, attaque le platine lorsqu'on le fond au contact de ce métal ou même pendant l'évaporation de sa solution concentrée.

Les solutions attirent rapidement l'acide carbonique de l'air.

Les sels de rubidium, qui sont généralement solubles dans l'eau, offrent tous les caractères analytiques des sels de potasse. On ne peut les en distinguer que par l'analyse spectrale et l'observation des raies caractéristiques du métal. L'existence d'un peroxyde de rubidium est probable, mais ce corps n'a pas encore été isolé à l'état défini.

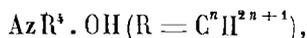
Hydrate de césium, $CsOH$. — Masse blanche poreuse, fusible au-dessous du rouge et se prenant par refroidissement en une masse cassante non cristalline. Déliquescent, très soluble dans l'eau et l'alcool, caustique. Il attaque le platine comme l'hydrate de potasse. Se prépare comme l'hydrate de rubidium.

Les sels de césium offrent les caractères analytiques des sels de potassium et de rubidium et ne s'en distinguent nettement que par l'observation spectroscopique des raies du métal.

Hydrate d'ammonium, $AzH^4.OH$. — L'hydrate d'ammonium ne peut pas être isolé de ses combinaisons salines, à cause de la facilité avec laquelle il se dissocie en eau et en ammoniaque :



Son existence théorique est établie expérimentalement par celle des hydrates d'ammoniums composés à radicaux alcooliques,



qui sont assez stables pour pouvoir être isolés.

Les sels ammoniacaux se rapprochent beaucoup par leurs caractères chimiques et analytiques des sels de potassium, avec lesquels ils sont isomorphes. Ils précipitent comme eux par l'acide chloroplatinique,

l'acide perchlorique, le bitartrate de soude, l'acide picrique, le nitrite de cobalt.

On les distingue aisément par leur volatilité totale ou partielle (dégagement d'ammoniaque lorsque l'acide est fixe, tel que le phosphate) et par l'action des alcalis qui dégagent de l'ammoniaque.

AZOTATES OU NITRATES ALCALINS.

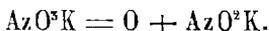
Azotate de potasse, AzO^5K . — L'azotate de potasse, appelé aussi *salpêtre* (*sal*, sel, *petra*, pierre), cristallise de ses solutions aqueuses en volumineux prismes rhombiques, anhydres, associés de manière à offrir l'apparence de prismes cannelés à 6 pans.

L'azotate de potasse est dimorphe et peut dans certaines conditions cristalliser en rhomboèdres. Une goutte de solution de salpêtre évaporée sous le microscope présente des cristaux rhomboédriques et prismatiques mélangés. Les cristaux rhomboédriques mis en contact avec un cristal prismatique se changent en agglomération de cristaux prismatiques; inversement, un cristal prismatique chauffé à une température voisine du point de fusion (338°) se résout en une masse composée de rhomboèdres.

Ce sel, dont la saveur est fraîche, avec arrière-goût amer, est beaucoup plus soluble dans l'eau à chaud qu'à froid. A 0° 100 parties d'eau dissolvent 13 parties de salpêtre, tandis qu'à 100° 100 parties d'eau dissolvent 244 parties de sel.

Le salpêtre est très peu soluble dans l'alcool fort, insoluble dans l'alcool absolu. Ses cristaux sont inaltérables à l'air et n'attirent pas l'humidité; cette dernière propriété est précieuse dans ses applications à la fabrication de la poudre.

Il fond à 358° et se décompose à une température plus élevée, en donnant un résidu de nitrite de potasse :



Le salpêtre est surtout remarquable par ses propriétés oxydantes énergiques, auxquelles il doit ses principales applications. Ainsi un mélange de charbon et de salpêtre chauffé au rouge en un de ses points déflagre avec rapidité. On a, si les proportions sont convenables,



L'élévation considérable de température qui accompagne cette réaction donne aux gaz formés une force d'expansion considérable. Avec le

soufre à doses convenables la réaction oxydante est représentée par

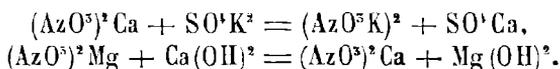


Un mélange de salpêtre, de soufre et de charbon répondant aux rapports $2 \text{AzO}^5\text{K} + \text{S} + 3 \text{C}$ fournit de l'azote, de l'acide carbonique et du sulfure de potassium :



Ces rapports sont très voisins de ceux de la poudre ordinaire et l'équation précédente représente en gros ce qui se passe lorsqu'elle brûle dans une arme à feu. Le volume gazeux développé occupe à 0° et à 760 millimètres de pression un volume 300 fois plus grand que celui du mélange. Ce volume est encore considérablement augmenté par la dilatation due à l'élévation de température. Il suffit d'une température de 300° pour en amener l'inflammation.

Le salpêtre se retirait autrefois par lavage des matériaux salpêtrés (plâtras des vieux murs, sol des caves, matériaux provenant des nitrières artificielles¹). Ces matériaux contiennent divers sels solubles : azotates de potasse, de soude, de chaux, de magnésie, chlorures alcalins (K, Na) et alcalino-terreux (Mg, Ca), sulfates, sels amoniacaux, matières organiques de nature humique. Après avoir amené, par un lessivage méthodique, les eaux de lavage à une richesse convenable en sels solubles, on convertit les sels alcalino-terreux en sels de potasse, soit en ajoutant au liquide une proportion convenable de potasse carbonatée qui précipite la chaux et la magnésie sous forme de carbonates, soit en ajoutant, après concentration préalable, du sulfate de potasse et de la chaux hydratée. Dans ce dernier cas, on a



La concentration du liquide ainsi épuré et séparé du dépôt de carbonates et de sulfates alcalino-terreux (Ca, Mg) a lieu dans des chaudières en tôle ouvertes, chauffées à feu nu.

Il se sépare d'abord une certaine quantité de sels alcalino-terreux (CO^2Ca , CO^2Mg , SO^4Ca), puis des cristaux de sel marin formés aux dépens du chlorure de sodium préexistant dans les eaux de lavage et aussi par la réaction du chlorure de potassium sur l'azotate de soude. Le chlorure de potassium doit être en quantité suffisante pour permet-

1. Voir t. II, p. 321.

tre la transformation totale de l'azotate de soude en azotate de potasse pendant la concentration. Lorsque celle-ci a été poussée assez loin pour qu'une prise d'essai versée sur une assiette se fige par refroidissement, on fait couler le liquide éclairci par repos dans de grands cristallisoirs, où se dépose du salpêtre brut, coloré en brun par des matières organiques et souillé par du chlorure de sodium et du chlorure de potassium.

On purifie le salpêtre brut par solution à chaud et recristallisation par refroidissement, en ayant soin de troubler la cristallisation afin d'obtenir de très petits cristaux en farine, que l'on turbine et lave à l'eau froide.

De nos jours, la majeure partie du salpêtre de potasse se fabrique en convertissant le nitrate de soude du Chili en nitrate de potasse, par double décomposition.

Si à une solution chaude et convenablement concentrée de nitrate de soude on ajoute une dose équivalente de chlorure de potassium, il se précipite du sel marin, tandis que le liquide retient du salpêtre ordinaire. Il suffit de le concentrer ensuite jusqu'à 52° et de le verser dans des cristallisoirs, après avoir éliminé le sel marin déposé pendant l'évaporation. Au lieu d'employer l'azotate de soude purifié, on pourrait opérer la même transformation sur les eaux de lessivage des terrains nitrés du Chili et du Pérou.

Une troisième méthode de fabrication du salpêtre consiste à saturer les lessives de cendres ou une solution de carbonate de potasse par l'acide azotique résultant de l'action de l'acide sulfurique sur le salpêtre du Chili (azotate de soude).

La conversion de l'azotate de soude en azotate de potasse peut aussi être effectuée au moyen d'une lessive de potasse caustique. Le mélange étant amené à une concentration convenable dépose par refroidissement des cristaux de salpêtre, tandis que les eaux mères retiennent de la soude caustique.

Ou bien on dissout à chaud des quantités équivalentes d'azotate de soude et de chlorure de baryum. Par refroidissement il se sépare de l'azotate de baryte, facile à transformer en azotate de potasse par double décomposition avec le sulfate de potasse.

Les dépôts cristallins de sel marin retirés du bain de concentration où se forme le salpêtre par double décomposition retiennent adhérentes des quantités très appréciables de solution de salpêtre. Pour éviter la perte de ce sel, on lave le sel marin égoutté dans une solution saturée de chlorure de sodium. Le liquide provenant de ces lavages répétés rentre dans la fabrication.

Azotate de soude, AzO^3Na . — Ce composé, connu aussi sous le nom

de *salpêtre du Chili*, *salpêtre cubique*, cristallise en rhomboédres anhydres, très voisins du cube. Il est plus soluble que l'azotate de potasse. A la température ordinaire l'eau en dissout presque son propre poids; la solution est accompagnée d'un abaissement notable de température.

100 parties d'eau en dissolvent :

à 0°	7,94	à 60°	131,11
à 20°	87,97	à 80°	153,72
à 40°	109,01	à 100°	178,18
		à 119°	213,43

La solution saturée bout à 122°.

Il est peu soluble dans l'alcool et d'autant moins que celui-ci est plus fort. Ainsi 100 parties de solution saturée dans l'alcool à 80° ne contiennent que 2,7 parties de ce sel.

L'azotate de soude, bien qu'anhydre, attire l'humidité de l'air et tombe en déliquescence, ce qui empêche son emploi dans la fabrication de la poudre. Il fond à 313°. Un mélange d'azotate de soude et d'azotate de potasse à équivalents égaux fond déjà à 226°.

Le nitrate de soude, que l'on peut obtenir aisément en saturant l'acide azotique par du carbonate de soude, est aujourd'hui retiré sur une grande échelle de divers gisements naturels que l'on rencontre au Pérou près de la frontière du Chili. Le plus important se trouve dans la province de Taragola, à 1000 mètres au-dessus d'Iquique et du niveau de la mer, répandu sur une surface de 40 lieues de longueur (du nord au sud), sur 15 lieues de largeur (est à ouest). Voici, d'après le docteur Thiercelin, qui a étudié ces gisements sur place, comment se présentent les choses. Les localités sont exposées à une température élevée pendant le jour, avec atmosphère sèche, pure et transparente; il y a absence complète de pluies d'un bout de l'année à l'autre; la nuit au contraire l'air est assez froid et le brouillard assez épais pour provoquer vers le matin un givre abondant.

Sur un sable très fin, aggloméré en prismes octogones assez réguliers, s'étalent des nodules de carbonate de chaux et des fragments de la roche primitive. Au-dessous se trouve un magma très dur, composé de terre et de sel commun, formant une croûte de 30 à 40 centimètres d'épaisseur.

Au-dessous encore et se prolongeant jusque sur un sable rouge à gros grains recouvrant la roche, on trouve de grosses cristallisations de nitrate de soude, s'arrondissant et s'épandant au milieu des parties voisines. M. le docteur Thiercelin émet l'opinion que le salpêtre du Pérou s'est formé et se forme continuellement sur place, les conditions essentielles à une bonne et rapide nitrification étant réunies dans ces localités.

Le minerai que l'on retire de ces terrains est formé de nitrate de soude, de chlorure de sodium, de sulfates et de chlorures solubles, d'iodate de soude, de sable fin et de débris de roches. On n'exploite que les portions renfermant plus de 40 pour 100 de salpêtre, la richesse maxima pouvant atteindre 65 à 80 pour 100.

L'extraction se fait sur place, d'une façon très simple. Dans de grands bacs découverts on chauffe à l'ébullition un mélange de minerai et d'eau ou plutôt d'eau mère d'opérations antérieures. Après quelques heures on décante dans des bassins de repos, où se séparent les matières insolubles tenues en suspension; après 2 heures on décante à nouveau dans les bacs de cristallisation. Les cristaux de nitre brut formés par refroidissement sont égouttés et séchés à l'air, puis livrés au commerce. Dans ce traitement, vu la cherté du combustible, on est loin d'épuiser le minerai.

Nitrate de lithium, AzO^3Li . — Sel très soluble, déliquescent. Par évaporation lente dans une cloche au-dessus de l'acide sulfurique et à une température supérieure à 15° , il cristallise en rhomboèdres presque isomorphes avec ceux de l'azotate de soude. Au-dessous de 10° il se sépare en aiguilles prismatiques déliquescentes, formées d'un hydrate $AzO^3Li \cdot 2,5H^2O$.

Le nitrate de lithine se dissout facilement dans l'alcool. On le prépare directement au moyen de l'acide azotique et du carbonate.

Nitrate de rubidium, AzO^3Rb . — Cristallise comme le nitrate de potasse en longs prismes à 6 pans anhydres.

Il est plus soluble que le salpêtre ordinaire :

à 0°	100 parties d'eau en dissolvent	20,1 parties
à 10°	—	455 —

Il fond vers le rouge et se décompose à température plus élevée en dégageant de l'oxygène et en se transformant en nitrite.

Se prépare par neutralisation du carbonate de rubidium au moyen de l'acide azotique.

Nitrate de césium, AzO^3Cs . — Isomorphe avec l'azotate de rubidium; il cristallise comme lui en prismes du système hexagonal, anhydres. Fond vers le rouge et se décompose à température plus élevée en se transformant en azotite.

100 parties d'eau à 0° ne dissolvent que 10 parties de nitrate de césium; il est très peu soluble dans l'alcool.

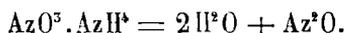
Se prépare avec l'acide azotique et le carbonate.

Nitrate d'ammonium, $AzO^3(AzH^3)$. — Cristallise en prismes anhydres à 6 faces, terminés par des pyramides hexagonales, isomorphes avec le salpêtre de potassium. Saveur fraîche et amère. Se dissout faci-

lement dans l'eau avec abaissement notable de température. A 18° 1 partie de sel se dissout dans 0^p,502 d'eau.

A chaud la solubilité est très grande. La solution saturée, bouillant à 164°, contient 47,8 de sel pour 52,2 d'eau.

Le nitrate d'ammoniaque est déliquescant. Il fond vers 159° et se décompose vers 186° en eau et protoxyde d'azote :



On le prépare en neutralisant l'acide azotique par de l'ammoniaque.

Il sert à préparer le protoxyde d'azote et comme moyen frigorifique, en utilisant l'abaissement de température qui résulte de sa dissolution dans l'eau. Un mélange de 1 partie d'eau et de 1 partie de sel abaisse la température de + 10° à — 15°.

Le nitrate d'ammoniaque sec refroidi à — 10° absorbe le gaz ammoniaque, avec lequel il forme une combinaison liquide répondant à la formule $\text{AzO}^5 (\text{AzH}^3) \cdot 2 \text{AzH}^3$. A la température ordinaire le corps perd peu à peu la moitié de l'ammoniaque fixée et se change en cristaux de formule $\text{AzO}^5 (\text{AzH}^3) \cdot \text{AzH}^3$, qui eux-mêmes finissent par se résoudre en nitrate.

CHLORATES ALCALINS.

Chlorate de potasse, ClO^3K . — Sel anhydre, cristallise facilement de ses solutions aqueuses saturées à chaud en lames brillantes appartenant au système monoclinique. Il est peu soluble à froid dans l'eau; 6 parties de sel exigent pour se dissoudre 100 parties d'eau à 15°. Fond à 559°. Pour le reste des propriétés et la préparation, voir *Chlorates*, p. 160.

Chlorate de soude, ClO^3Na . — Cristallise anhydre en cubes offrant des facettes tétraédriques. Sa solubilité dans l'eau est notablement plus grande que celle du sel de potasse : 1 partie de chlorate de soude se dissout dans 3 parties d'eau froide; la solubilité croît avec la température. Il est très peu soluble dans l'alcool.

Le chlorate de soude ne peut pas être préparé, comme le chlorate de potasse, par l'action du chlore sur une solution concentrée de soude caustique. La réaction est la même; mais, en raison de sa plus grande solubilité, il est difficile de séparer le chlorate du chlorure.

On l'obtient par double décomposition entre le bitartrate de soude et le chlorate de potasse. A cet effet, on dissout dans 160 parties d'eau 19 1/2 parties d'acide tartrique et 18 1/2 parties de carbonate de soude cristallisé. La solution de tartrate acide est chauffée et additionnée de

16 parties de chlorate de potasse. Le mélange abandonné à lui-même dans un endroit frais dépose du bitartrate de potasse; l'eau mère est évaporée à sec au bain-marie et le résidu est repris par très peu d'eau froide qui laisse encore un résidu de crème de tartre; la solution de chlorate de soude est ensuite amenée à cristallisation.

On peut aussi saturer par la soude ou le carbonate de soude l'acide chlorique préparé avec le chlorate de baryte et l'acide sulfurique étendu, ou encore précipiter le chlorate de baryte par du carbonate de soude.

Pour les propriétés, voir *Chlorates*, p. 160.

Chlorate d'ammonium, ClO^3AzH^4 . — Obtenu cristallisé par évaporation de sa solution aqueuse, à la température ordinaire, au-dessus de l'acide sulfurique, il se présente sous la forme de prismes assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Le chlorate d'ammoniaque chauffé à 102° se décompose brusquement avec dégagement de lumière. Les produits de cette décomposition sont de l'eau, du chlore, de l'oxygène, de l'azote, de l'acide chlorhydrique et du chlorhydrate d'ammoniaque. Le sel sec ne peut se conserver longtemps; il se décompose spontanément, plus ou moins vite et, à un moment donné, avec explosion violente; ce phénomène est annoncé par le dégagement d'un gaz irritant et la teinte jaune que prend la masse.

Il se prépare par les mêmes procédés que le chlorate de soude.

SULFATES ALCALINS.

Sulfate de potassium, SO^4K^2 . — Cristallise en prismes rhombiques, de petites dimensions, anhydres. Saveur salée et amère; il se dissout dans 10 parties d'eau à la température ordinaire (12°); à 100° 100 parties d'eau dissolvent 26 parties de sulfate. L'alcool ne le dissout pas.

A l'occasion du chlorure de potassium nous avons relaté plusieurs circonstances industrielles dans lesquelles on isole du sulfate de potasse; telles sont: le traitement de la schönite $\text{SO}^4\text{K}^2 \cdot \text{SO}^4\text{Mg} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ par le chlorure de potassium, donnant par double décomposition du sulfate



la double décomposition entre une solution de sulfate de magnésium et le chlorure de potassium $\text{SO}^4\text{Mg} + 2\text{ClK} = \text{SO}^4\text{K}^2 + \text{Cl}^2\text{Mg}$.

Le traitement des cendres des végétaux terrestres et des cendres de varechs conduit, à un certain moment, au dépôt de cristaux de sulfate de potasse ; il en est de même du salin de betteraves, du suint de moutons. Ces opérations ont été décrites p. 410, et nous n'avons pas à y revenir.

On obtient encore le sulfate de potasse industriellement en décomposant à chaud, dans des fours, le chlorure de potassium par l'acide sulfurique, ou l'azotate de potasse par l'acide sulfurique.

En calcinant pendant 8 à 10 heures, au rouge vif, au four à réverbère, avec flamme oxydante, un mélange intime de feldspath (2 parties), de chaux vive (1 partie) et de sulfate de chaux (1 partie), en ayant soin d'éviter la fusion et en épuisant la masse refroidie par l'eau, puis concentrant, on voit se déposer du sulfate de potasse formé aux dépens de l'alcali du feldspath et de l'acide sulfurique du gypse.

Le sulfate de potasse sert à la fabrication de l'alun ordinaire, du verre, du carbonate de potasse (procédé Leblanc), et comme médicament.

Bisulfate de potasse, SO^4KH . — Une solution aqueuse concentrée le dépose par refroidissement en octaèdres orthorhombiques, rendus tabulaires par prédominance de l'une des faces. Il se dissout dans 2 parties d'eau froide et dans la moitié de son poids d'eau bouillante.

Le bisulfate fond à 197° et se prend par refroidissement en une masse cristalline opaque ; au-dessus de 200° , il perd d'abord de l'eau, puis il se dégage un mélange d'acide sulfureux et d'anhydride sulfurique ; lorsque la décomposition est terminée, il reste du sulfate neutre.

Le bisulfate prend naissance par combinaison directe de SO^4K^2 avec SO^4H^2 ; si la dose d'acide sulfurique est insuffisante, on peut obtenir un sulfate acide, cristallisant en prismes déliés contenant $4\text{SO}^4\text{K}^2$ pour $3\text{SO}^4\text{H}^2$. On sait que dans la préparation de l'acide azotique par l'action de l'acide sulfurique sur le salpêtre il se forme du bisulfate et non du sulfate neutre.

Pyrosulfate de potasse, $\text{S}^2\text{O}^7\text{K}^2$. — Se forme par déshydratation du bisulfate sous l'influence de la chaleur (au-dessus de 200°),



ou, d'après Jacquelin, en dissolvant dans l'eau du sulfate neutre et de l'acide sulfurique dans le rapport de 1 molécule du premier et de 1 1/2 molécule du second. Par évaporation le sel se dépose en aiguilles fusibles à 210° . Un grand excès d'eau le ramène à l'état de bisulfate.

Sulfate de sodium neutre, SO^4Na^2 . — Ce sel, connu autrefois sous

le nom de *sel de Glauber*, s'obtient à l'état anhydre et hydraté. Neutre, de saveur salée et amère, très soluble dans l'eau, avec un maximum de solubilité à 53°,75. La solution saturée à cette température et refroidie à l'abri des poussières atmosphériques ou des parcelles de sel solide reste facilement en sursaturation. Le liquide amené à + 5° dépose spontanément des prismes du type orthorhombique à 7 molécules d'eau, $\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$, qui se ternissent rapidement à l'air. Lorsque la cristallisation s'effectue au contact de l'air, à une température supérieure à + 5°, les cristaux déposés contiennent 10 molécules d'eau, $\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$, et appartiennent au système clinorhombique. C'est la forme ordinaire du sulfate de soude cristallisé, qui s'effleurit au contact de l'air en devenant anhydre.

Voici quelques nombres, extraits de la table de solubilité dans l'eau du sulfate de soude dressée par Gay-Lussac.

100 parties d'eau peuvent tenir en dissolution :

à 0°	5,02	de sulfate supposé anhydre	à 30°,75	43,05	de sulfate supposé anhydre
à 11°,67	10,12	—	à 32°,75	50,65	—
à 25°,05	28,11	—	à 50°	46,82	—
à 103°,1	température d'ébullition de la solution saturée			42,05	—

A partir de 53° la solution saturée dépose, à mesure qu'elle s'échauffe davantage, son excès de sel sous forme anhydre. On peut donc admettre que le maximum de solubilité est provoqué par la tendance qu'a le sulfate à 10 molécules d'eau, dont on doit admettre l'existence dans la solution, à se déshydrater à partir de 53°.

Le sulfate de soude cristallisé se dissout dans l'eau avec abaissement de température. Si, au lieu d'eau, on emploie de l'acide chlorhydrique concentré, 1^k,2000 acide chlorhydrique pour 1^k,500 sulfate de soude cristallisé, l'abaissement de température est assez notable pour qu'un semblable mélange puisse servir de moyen frigorifique.

L'alcool absolu ne dissout pas le sulfate de soude, l'alcool étendu en dissout très peu.

Pour les propriétés chimiques, voir *Sulfates*, p. 176.

Le sulfate de soude se rencontre dans le règne minéral : à l'état anhydre, cristallisé en octaèdres orthorhombiques (thénardite, Espagne, Pérou) ; à l'état hydraté, associé au sulfate de magnésie (bloedite, pöwelite). La glauberite d'Espagne et du Pérou est un sulfate double anhydre de soude et de chaux.

Nous avons vu précédemment (p. 413) comment on retire le sulfate de soude des eaux mères des marais salants (procédés Balard, Merle et Péchiney).

Le procédé industriel de préparation consiste à décomposer le sel

marin par une quantité équivalente d'acide sulfurique, dans des fours à réverbère ou dans de grands cylindres en fonte :



Au début, avant que la température ne soit élevée, il se forme du bisulfate de soude, qui réagit ensuite sur le reste du sel marin pour donner du sulfate neutre

Le sulfate de soude ainsi préparé sert principalement à la fabrication du carbonate de soude par le procédé Leblanc. Il est utilisé dans la fabrication du verre et en médecine comme purgatif. Les eaux minérales purgatives en renferment naturellement.

Lorsqu'on soumet à chaud le chlorure de sodium à l'action d'un mélange d'air, d'acide sulfureux et de vapeur d'eau, il se convertit entièrement en sulfate de soude.

Bisulfate de soude, SO^4NaH . — Lorsqu'on dissout le sulfate de soude dans l'acide sulfurique étendu et bouillant, on obtient, en évaporant vers 50° , de longs prismes à quatre pans du système triclinique ; par refroidissement au-dessous de 50° on voit se déposer des cristaux clinorhombiques à 1 molécule d'eau.

Le bisulfate perd de l'eau au rouge sombre, en se convertissant en anhydrosulfate $\text{S}^2\text{O}^7\text{Na}^2$, puis en sulfate neutre avec dégagement de vapeurs d'anhydride sulfurique.

Un excès d'eau ou l'alcool suffisent pour le dédoubler en sulfate neutre et acide sulfurique séparables par la dialyse.

SULFITES ET HYPOSULFITES ALCALINS.

Sulfite de soude, SO^3Na^2 . — Cristallise ordinairement avec 7 molécules d'eau, sous la forme de prismes clinorhombiques, très solubles dans l'eau, avec un maximum de solubilité à 35° . La solution saturée à cette température dépose, lorsqu'on la chauffe davantage, des cristaux anhydres.

On prépare le sulfite neutre en transformant un poids connu de carbonate de soude en bisulfite par l'action d'un excès d'acide sulfureux et en neutralisant par addition au bisulfite d'une quantité de carbonate égale à celle déjà employée.

Bisulfite et anhydrobisulfite, SO^3NaH , $\text{S}^2\text{O}^5\text{Na}^2$. — Ce sel s'obtient tantôt hydraté, tantôt anhydre ; la forme anhydre paraît la plus stable ; elle cristallise en prismes brillants à réaction acide.

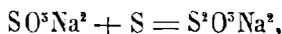
Hyposulfite de soude, $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$. — Cristallise en gros prismes transparents, incolores, contenant 5 molécules d'eau de cristallisation, appar-

tenant au système clinorhombique. Les cristaux fondent à 45° dans leur eau de cristallisation ; la liqueur épaisse qui en résulte peut rester longtemps en surfusion.

à 0°	1	partie	d'hyposulfite	supposé	anhydre	se	dissout	dans	2,01	parties	d'eau ;
à 40°	la	quantité	d'eau	nécessaire	n'est	plus	que	de	0,96 ;		
à 60°	—	—	—	—	—	—	—	—	0,52.		

Ce sel est insoluble dans l'alcool.

Il se prépare : 1° En dissolvant à chaud du soufre dans une dissolution de sulfite neutre de soude,



et en amenant à cristallisation la liqueur filtrée ;

2° Par l'action de l'acide sulfureux sur une solution de polysulfure de sodium ;

3° Par l'action des polysulfures de sodium sur une solution de sulfite neutre ; il se forme ainsi du sulfate et de l'hyposulfite ;

4° Les marcs de soude (voir *Carbonate de soude*) oxydés à l'air renferment de l'hyposulfite de chaux, que l'on convertit en hyposulfite de soude par double décomposition avec le carbonate de soude.

Les résidus du mélange Laming qui a servi à l'épuration du gaz renferment aussi des proportions assez notables d'hyposulfite de chaux, que l'on peut utilement convertir en sel sodique.

CARBONATES ALCALINS.

Carbonate de potasse neutre, CO^2K^2 . — Nous avons vu (p. 415) comment on prépare la potasse ou carbonate de potasse impur par le traitement des cendres des végétaux terrestres, du salin de betteraves, du suint de mouton.

Le sulfate de potasse peut être converti en carbonate en suivant le procédé Leblanc, qui sera décrit à l'occasion du carbonate de soude.

Le carbonate de potasse pur s'obtient par calcination dans une baignoire en tôle d'un mélange de crème de tartre (3 parties) et de salpêtre (1 partie). Après déflagration il reste un mélange de charbon et de carbonate de potasse qu'on épuise par l'eau.

On peut aussi transformer le carbonate impur en solution concentrée en bicarbonate, au moyen d'un courant d'acide carbonique. Ce dernier sel est facile à purifier par cristallisations répétées dans l'eau. Chauffé vers 100°, il se convertit en carbonate neutre.

Carbonate de soude, CO^2Na^2 . — Nous n'avons à parler ici que de sa fabrication, qui est des plus importantes.

Pour les propriétés, voir p. 357.

Le carbonate de soude, indispensable à diverses industries, se retirait autrefois des cendres des végétaux marins, par des procédés analogues à ceux qui servent à la préparation de la potasse.

On doit aux travaux de Nicolas Leblanc la découverte du premier procédé pratique pour convertir le sel marin en carbonate. La méthode de Leblanc a servi presque exclusivement pendant près d'un siècle à produire les énormes quantités de carbonate de soude consommées dans diverses applications liées aux besoins les plus urgents de la vie civilisée.

Depuis un certain nombre d'années, d'autres procédés visant la solution de ce problème industriel sont venus en concurrence du procédé Leblanc, qui continue néanmoins à fonctionner.

Le procédé Nicolas Leblanc repose sur des réactions successives assez simples :

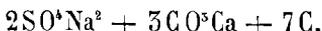
Le chlorure de sodium est transformé en sulfate de soude par calcination avec une dose équivalente d'acide sulfurique :



L'acide chlorhydrique mis en liberté est condensé et sert à la fabrication des hypochlorites (chlorure de chaux).

Le sulfate de soude, produit principal de la réaction, est ensuite mélangé avec des doses convenables de carbonate de chaux et de charbon et le tout est calciné au rouge dans des fours à réverbère.

Les proportions adoptées par Leblanc pour les trois constituants de ce mélange sont telles, qu'après réaction la masse fondue représente un mélange de sulfure de calcium, de carbonate de soude et de chaux vive. Elles répondent aux rapports moléculaires



On peut admettre que le charbon réduit le sulfate de soude à l'état de sulfure,



le sulfure de sodium réagit sur le carbonate de chaux,



enfin la troisième molécule de carbonate de chaux se résout en acide carbonique et chaux vive, formant avec le sulfure de calcium un oxy-sulfure insoluble.

D'après les idées théoriques que l'on s'est formé pendant longtemps du procédé de Leblanc, la production d'un oxysulfure de calcium était considérée comme indispensable pour arriver à un composé insoluble se séparant du carbonate de soude par simple lavage. Suivant M. Scheurer-Kestner, le sulfure de calcium CaS est assez insoluble par lui-même pour réaliser cet effet. La troisième molécule de chaux ne jouerait donc pas un rôle aussi important qu'on le pensait autrefois. Cependant l'expérience pratique et industrielle a démontré l'utilité d'un certain excès de calcaire et le dosage de Leblanc n'a guère été modifié. On comprend que, pour rendre complète la double décomposition entre le sulfure de sodium formé par réduction du sulfate et le carbonate de chaux, il puisse être avantageux de faire intervenir un certain excès de ce dernier.

Le mélange moyen autour duquel gravitent ceux employés dans divers pays et diverses usines est composé de parties égales de sulfate de soude sec et de calcaire et de 55 de charbon de bois pour 100 de sulfate de soude. Lorsqu'on remplace, ce qui a lieu généralement, le charbon de bois par de la houille ou de l'anthracite, on tient compte des cendres plus ou moins abondantes que renferment les combustibles minéraux employés.

Les fours dans lesquels s'opèrent la calcination et la fusion du mélange présentent des dispositions et des dimensions variables d'un pays à l'autre, d'une usine à l'autre. Sans entrer dans des détails de cet ordre qui peuvent avoir une grande importance au point de vue du prix de revient, mais qui n'intéressent que très secondairement le succès chimique du procédé, nous dirons quelques mots du four à deux soles, fréquemment usité, surtout en Angleterre.

Le four à réverbère est en briques réfractaires, maintenues par de fortes armatures en fer. Les soles sont supportées par une masse en béton et construites en briques réfractaires. La plus éloignée du foyer est de 40 centimètres plus élevée que l'autre. La voûte du four s'abaisse progressivement depuis le foyer jusqu'à l'extrémité du four, qui communique avec la cheminée par un carneau; sa distance à la première sole est de 40 centimètres et à la dernière sole d'environ 50 centimètres. Chaque sole communique au dehors par une porte de travail devant laquelle est fixé un rouleau horizontal en fonte servant à appuyer les longs râbles en fer au moyen desquels l'ouvrier travaille et remue la masse pendant la fusion.

Le mélange est introduit et étalé à la pelle sur la sole la moins proche du foyer et la plus élevée, par portions de 250 kilogrammes. On ferme ensuite la porte, que l'on ne rouvre que deux ou trois fois pendant une heure, pour brasser. Après une heure, pendant laquelle les réactions

et la fusion commencent à se produire, la sole inférieure étant devenue libre et ayant été débarrassée de la soude brute, on fait tomber le contenu de la sole supérieure sur la sole inférieure et l'on recharge à nouveau la sole supérieure.

Dans la sole inférieure, plus voisine du foyer, où la température est plus élevée, les réactions deviennent plus intenses, la fusion s'achève et l'on voit se dégager de nombreuses bulles d'oxyde de carbone qui s'enflamment à la surface de la masse. On travaille fréquemment la masse avec des râbles pour renouveler la surface qui est en contact avec la flamme. Peu à peu le produit perd de sa fluidité, le dégagement du gaz combustible se ralentit, malgré le malaxage fréquent. On fait alors tomber le produit au moyen de râteaux en fer dans un chariot en tôle amené près de la porte de travail, chariot dans lequel la soude brute se solidifie en bloc.

On fait aussi usage de grands fours à une seule sole allongée et elliptique pouvant recevoir des charges de 2000 à 3000 kilogrammes, avec des portes de travail convenablement espacées.

Dans certaines usines on a associé le four où s'opère la décomposition du sel marin par l'acide sulfurique au four à soude. Le premier est alors le plus éloigné du foyer et séparé par un autel.

Citons encore les fours cylindriques horizontaux tournants, constitués par un cylindre en fonte de 4^m,57 de longueur sur 2^m,77 de diamètre, doublé intérieurement d'une chemise en briques réfractaires. Le cylindre repose sur des galets roulants et est mis en mouvement au moyen d'une grande roue d'engrenage fixée sur sa circonférence. A chaque extrémité du cylindre, au centre des bases, est pratiquée une ouverture circulaire de 0^m,75 de diamètre qui laisse passer la flamme d'un foyer voisin. Celle-ci traverse le cylindre tournant dans toute sa longueur comme un carneau et chauffe l'intérieur et les produits mis en réaction. L'emploi de ces fours tournants permet de réaliser une économie sérieuse de combustible.

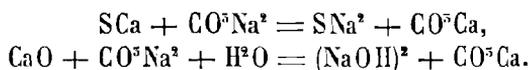
La soude brute refroidie et plus ou moins grossièrement concassée est soumise à un lessivage méthodique, dirigé de façon à achever par de l'eau pure l'épuisement des matériaux déjà rendus pauvres, et à amener la lessive finale à un degré aréométrique assez élevé, afin de diminuer autant que possible les frais d'évaporation, par son passage sur des matériaux frais et riches en parties solubles.

La méthode Shonks réalise le mieux les conditions d'un lessivage méthodique. La soude brute grossièrement concassée est disposée dans des bassins rectangulaires en tôle, munis de doubles fonds percés de trous et communiquant les uns avec les autres, de manière à former un circuit fermé, au moyen de tuyaux à angle droit dont la partie ver-

ticale commence sous le faux-fond et dont la partie horizontale passe d'une cuve à l'autre à une distance de 40 à 50 centimètres du bord supérieur. Bien que les 4 ou 6 caisses d'une batterie de lessivage soient disposées sur le même plan horizontal, la circulation de la lessive à travers le circuit est assurée grâce à la différence de niveau résultant de l'inégale densité des solutions qui se font équilibre hydrostatique. Ce niveau va en diminuant de la première cuve, où la solution est la plus faible, à la dernière, où elle est la plus forte.

La disposition en circuit permet de changer le numéro d'une cuve à mesure que le travail avance.

Dans ce lessivage il faut éviter deux écueils. Avec une eau de lavage trop chaude, il tend à se former du sulfure de sodium et de la soude caustique par la réaction qu'exercent le sulfure et l'oxyde de calcium sur le carbonate de soude :



Si l'eau est trop froide, le lessivage se prolonge trop longtemps.

On emploie ordinairement de l'eau entre 30° et 40°.

Les lessives sortant de la dernière caisse d'épuisement doivent marquer entre 24° et 30° Baumé. Elles se rendent dans de grands bassins de clarification et de dépôt, où l'on maintient leur température à 40° à 60° pour éviter la cristallisation du sel de soude.

Le résidu épuisé (charrée de soude), formé en grande partie de sulfure de calcium, est traité en vue de régénérer le soufre combiné au calcium.

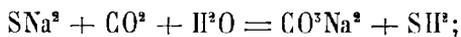
Les lessives dont la composition moyenne est : carbonate de soude 20,50, eau 73,00, soude caustique 3,30, sulfure de sodium 0,10, sulfure de fer 0,03, sel marin 1,70, silice et alumine 0,17, peuvent être traitées de diverses manières, suivant le but que l'on se propose d'atteindre.

Par évaporation dans des chaudières en tôle jusqu'à 33°-34° Baumé, puis par dessiccation complète dans des fours à réverbère, avec soles en forme de cuvette, on obtient une masse granulée, blanche, renfermant les impuretés de la lessive, notamment de la soude caustique, du sulfure de sodium qui se convertit en grande partie en sulfate. Ce résidu est livré au commerce sous le nom de *sel de soude caustique*.

Veut-on au contraire fabriquer le sel de soude carbonaté non caustique et plus ou moins débarrassé des impuretés contenues dans la lessive, on concentre progressivement dans des chaudières; il arrive

un moment où il se précipite du carbonate de soude à 1 molécule d'eau $\text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$.

Le dépôt est recueilli et égoutté à mesure qu'il se forme et la concentration est poursuivie pour obtenir la séparation de nouveaux dépôts analogues. Les dépôts recueillis au début représentent un carbonate de soude très pur, à 99 pour 100. A mesure que l'on avance dans ce travail, le sel séparé est de plus en plus souillé par des matières étrangères (sulfure double de fer et de sodium qui le colore). On forme ainsi plusieurs types de valeurs différentes. Les dernières eaux mères, très impures, marquant 43° Baumé, ainsi que les dépôts trop souillés pour être utilisés, sont ajoutés par portions de 25 à 34 kilogrammes au mélange initial (sulfate de soude, houille et craie). On augmente sensiblement les rendements en sel pur en faisant couler la lessive, avant de l'évaporer, du haut en bas d'une colonne à chicane, traversée en sens inverse par un courant d'air mélangé d'acide carbonique. Le gaz carbonique sature la soude caustique et décompose le sulfure de sodium,



le sulfure de fer, perdant ainsi son dissolvant, pourra se déposer dans des bassins de repos; l'oxygène de l'air favorise cet effet en convertissant une partie du sulfure en sulfate et hyposulfite.

La fabrication des cristaux de soude $\text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$, qui, pour bien des applications, sont préférés au sel calciné, à cause de leur pureté plus grande, est une opération qui n'offre aucune difficulté.

Le sel calciné est dissous à chaud dans le moins d'eau possible; la solution, clarifiée par dépôt, est abandonnée à cristallisation dans un endroit frais, le carbonate de soude présentant, comme le sulfate, un maximum de solubilité vers 34°.

On peut aussi obtenir des cristaux de soude par refroidissement des lessives brutes suffisamment concentrées, surtout lorsque celles-ci ont subi l'action de l'acide carbonique et de l'oxygène de l'air.

Nous indiquerons sommairement sur quelles réactions reposent les procédés utilisés pour régénérer le soufre contenu dans la soude brute épuisée (charrée de soude).

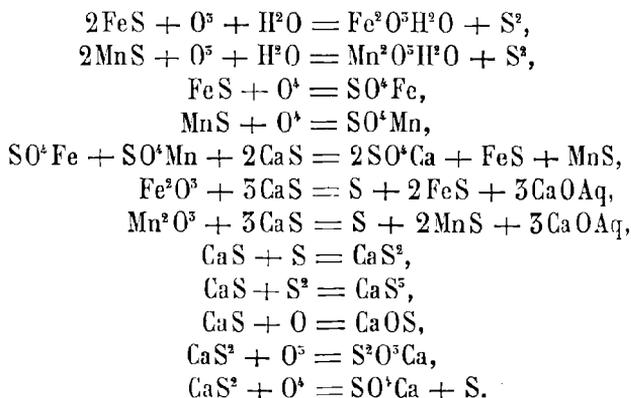
1° Procédé Buquet, Hoffmann et Kopp, employé à Dieuze.

La charrée renferme du sulfure de calcium CaS (28 à 38 pour 100), de la chaux vive, du carbonate de chaux, un peu de sulfure de sodium, du coke, du sable, des fragments de briques, [du sulfure de fer, de l'alumine, de la magnésie et de la silice.

Sous l'influence de l'oxydation à l'air, il se forme des polysulfures de calcium solubles (CaS^2 , CaS^3), un oxysulfure CaOS également soluble,

des sulfates, sulfites et hyposulfites de soude et de chaux. Cette oxydation est singulièrement favorisée lorsque la charrée contient du sulfure de fer et de manganèse : ce à quoi on arrive en traitant les liquides provenant de la fabrication du chlore (chlorure de manganèse dissous contenant du chlorure de fer et de l'acide chlorhydrique libre) par une quantité de charrée fraîche suffisante et au delà pour précipiter tout le fer sous forme de sulfure. Cette portion de charrée, chargée de sulfure de fer et de sulfure de manganèse et imprégnée de solution de chlorure manganéux, est mélangée au reste de la charrée et le tout est exposé à l'oxydation lente à l'air. Sous l'influence de cette combustion, le soufre du sulfure de calcium insoluble est transformé en sulfate de chaux, polysulfure, oxysulfure de calcium et hyposulfite de chaux solubles.

On a en effet les réactions suivantes :

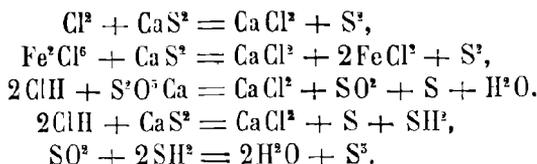


Ces réactions se poursuivent tant qu'il reste du sulfure de calcium à modifier. Avant d'atteindre ce résultat définitif, on pratique, au bout de huit jours d'oxydation des tas remués fréquemment, un premier lessivage méthodique, qui fournit des eaux jaunes premières contenant surtout des polysulfures de calcium. Le résidu, après une nouvelle oxydation en tas d'une durée de 3 à 4 jours, fournit par lavage des eaux jaunes dites *oxydées* marquant 14° à 16° Baumé, riches en hyposulfite de chaux. La partie insoluble peut être rejetée définitivement; elle est presque exclusivement formée de sulfate et de carbonate de chaux.

Les eaux jaunes oxydées mélangées à une certaine proportion d'eau jaune première, servent à neutraliser le liquide acide provenant de la préparation du chlore. Par l'action simultanée du chlore, de l'acide chlorhydrique et du perchlorure de fer contenus dans ce dernier sur les

polysulfures, l'hyposulfite et l'oxysulfure des eaux jaunes, il se précipite de grandes quantités de soufre.

On a en effet :



Le liquide résultant de cette saturation ne contient plus de chlore libre, de perchlorure de fer, ni d'acide chlorhydrique; il est défermé, comme nous l'avons vu plus haut, par addition d'une certaine quantité de charrée fraîche et la solution manganèse exempte de fer ainsi obtenue est précipitée par les eaux jaunes premières, ce qui donne un mélange précipité de sulfure de manganèse et de soufre libre. Le précipité lavé, égoutté et séché peut servir à la production de l'acide sulfureux par combustion dans des fours semblables à ceux employés à brûler le soufre. La cendre manganique qui reste après la combustion renferme du sulfate de manganèse, du bioxyde et du protoxyde; mélangée à une dose équivalente de nitrate de soude et chauffée dans les fours mêmes où s'opère la combustion du sulfure de manganèse, elle dégage des vapeurs nitreuses utilisées dans la fabrication de l'acide sulfurique. Le résidu est un mélange de sulfate de soude et d'oxyde manganique représentant 55 pour 100 de bioxyde; il peut être utilisé dans la fabrication du chlore.

Ce procédé ingénieux et admirablement combiné fait donc disparaître les deux principaux résidus les plus encombrants de la grande industrie, en réalisant simultanément le problème de la régénération partielle du soufre et de celle du manganèse.

2° Dans le procédé Mond, les marcs de soude sont oxydés, au moyen d'un courant d'air forcé qui provoque une élévation de température de près de 95°, puis lavés dans les bassins de lavage de la soude brute.

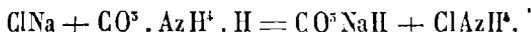
L'opération se fait en deux temps et les eaux sulfureuses qui en résultent sont décomposées par l'acide chlorhydrique, pour précipiter le soufre.

3° Le procédé Schaffner ne diffère guère de celui de Mond que parce que la décomposition des solutions sulfurées est opérée en vase clos. On s'arrange de façon qu'il y ait un excès d'acide sulfureux, que l'on chasse au moyen de la vapeur d'eau.

Parmi les nombreux procédés proposés pour la fabrication du carbonate de soude au moyen du sel marin et fondés sur d'autres réactions

chimiques que celles de Leblanc, nous ne mentionnerons avec quelques détails que le procédé dit *à l'ammoniaque*, qui s'est introduit dans la grande pratique et fait depuis un certain nombre d'années une concurrence sérieuse à l'ancien procédé Leblanc.

Si à une solution saturée et fraîche de sel marin on ajoute du bicarbonate d'ammoniaque ou, ce qui revient au même, de l'ammoniaque qu'on sursature ensuite d'acide carbonique, il se sépare du bicarbonate de soude et l'eau mère retient du sel ammoniac :



C'est sur cette réaction très simple que repose le procédé à l'ammoniaque, dont le principe fut breveté en Angleterre par Dyar, Hemming, Grey et Harris dès 1838. La question, reprise sous une autre forme (emploi de l'ammoniaque et de l'acide carbonique au lieu de bicarbonate) par MM. Schloësing et Rolland en 1855, fut complètement résolue au point de vue pratique et industriel par M. Solvay.

Le bicarbonate, déposé et lavé avec une solution de bicarbonate de soude pur, est séché et calciné pour être converti en carbonate neutre.

Le produit est très blanc, pur et exempt de silice, d'alumine, de sulfures, de sulfates et d'alcali caustique.

Les eaux mères, traitées par la chaux, donnent, par distillation, de l'ammoniaque gazeuse, qui sert à traiter une nouvelle portion d'eau salée presque saturée (23 à 24° Baumé). L'acide carbonique est produit d'une part par la combustion complète du coke et d'autre part par la décomposition de calcaires dolomiteux, en utilisant la chaleur de la combustion du coke.

Malgré sa simplicité apparente et la beauté du produit qu'il fournit, le procédé Schloësing, Rolland et Solvay a rencontré de sérieuses difficultés pratiques, qui n'ont permis son extension industrielle qu'après vingt ans d'efforts et d'expériences.

La condition essentielle de succès est la régénération sans pertes sensibles de l'ammoniaque. On n'a pu la réaliser qu'en construisant des appareils spéciaux, dans les détails desquels nous n'entrerons pas.

Le carbonate de soude et la soude caustique qui en dérive ont reçu de nombreuses applications : savonnerie, blanchiment, fabrication du verre, etc., etc. On peut dire que la plupart des industries chimiques en consomment des quantités plus ou moins grandes.

BORATES ALCALINS

Borax. — Le borate de soude, connu sous le nom de *borax*, dont nous avons donné la composition et les propriétés (p. 308), existe à l'état naturel dans l'eau de divers lacs du Thibet, de la Chine, de la Tartarie méridionale et de la Perse. Le borax brut ou tinkal, obtenu par l'évaporation spontanée de ces eaux, formait autrefois l'unique matière première servant à la fabrication du borax raffiné ou cristallisé; il arrivait en Europe par la voie des Indes.

Depuis que l'on exploite l'acide borique des suffioni de Toscane, on fabrique le borax par la réaction de cet acide sur le carbonate de soude, en employant 1000 kilogrammes d'acide borique commercial de bonne qualité (à 88-90 pour 100 d'acide réel) pour 1200 kilogrammes de cristaux de soude. Ceux-ci sont dissous à chaud dans l'eau additionnée de l'eau mère d'une opération antérieure; on porte à l'ébullition et l'on ajoute l'acide borique par petites portions pour éviter une trop grande effervescence.

Lorsque la saturation est achevée, le liquide doit marquer environ 21 degrés Baumé; s'il n'en est point ainsi, on revient à ce degré soit par addition d'eau, soit par dissolution de borax. L'acide borique contenant une certaine proportion de sulfate d'ammoniaque, ce sel réagit sur le carbonate de soude pour donner du carbonate d'ammoniaque volatil, qu'il est avantageux de condenser dans de l'acide sulfurique.

La solution, clarifiée par un repos de 12 heures, est soutirée et coulée dans de grands cristallisoirs, où s'opère en quelques jours la séparation du borax en croûtes cristallines. Pour donner au sel la forme des volumineux cristaux usités dans le commerce, on redissout les premiers cristaux à l'ébullition, de manière à obtenir une solution à 22 degrés Baumé, en opérant sur de grandes masses (10 000 kilogrammes) et en ajoutant 4 à 5 pour 100 de cristaux de soude. Après repos et clarification, la solution est versée dans de très grands réservoirs cubiques enveloppés de corps mauvais conducteurs. Ces réservoirs sont recouverts d'un couvercle en bois enveloppé de laine.

Après 20 à 50 jours d'un refroidissement très lent, la température s'est abaissée à 28° environ. On fait alors écouler l'eau mère et on recueille les cristaux.

Ceux-ci présentent souvent le défaut de se briser trop facilement dans le sens des faces de clivage; on y remédie, d'après Knopp, en ajoutant à la solution une certaine proportion de tinkal.

Le borate de chaux naturel, ainsi que la boronatrocalcite servent éga-

lement à la préparation du borax. Le produit pulvérisé est traité par une quantité d'acide sulfurique dilué équivalente à la chaux qu'il renferme ; le liquide clair séparé du sulfate de chaux est ensuite neutralisé par le carbonate de soude.

Le borax est employé dans la soudure des métaux, comme fondant ; il entre dans la composition des couleurs vitrifiables sur porcelaine et poteries. Les chimistes en font un fréquent usage dans leurs expériences par voie sèche.

Combinaisons des métaux alcalino-terreux.

Chlorure de calcium, CaCl^2 . — Fondu au rouge, puis refroidi, il se présente sous la forme d'une masse incolore, dure, à texture feuilletée et cristalline. Il attire rapidement l'humidité de l'air, en raison de son affinité pour l'eau, avec laquelle il forme, avec dégagement de chaleur, un hydrate à 6 molécules $\text{CaCl}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$; puis il tombe en déliquescence à cause de la grande solubilité de cet hydrate. La solution saturée bouillante renferme, pour 100 parties d'eau, 525 parties de sel supposé anhydre ; elle bout à $179^{\circ},5^1$.

L'alcool absolu dissout le chlorure de calcium dans le rapport de 7 parties de chlorure pour 10 parties d'alcool. A basse température la solution dépose des cristaux renfermant $\text{CaCl}^2 \cdot 4(\text{C}^2\text{H}^6\text{O})$. L'alcool joue ici le rôle d'eau de cristallisation ; l'alcool méthylique donne un composé analogue.

Les alcoolates de chlorure de calcium sont décomposés par l'eau avec mise en liberté de l'alcool et production de l'hydrate $\text{CaCl}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$, dont la formation développe plus de chaleur que celle des alcoolates. Le chlorure de calcium à 6 molécules d'eau se dépose par refroidissement d'une solution convenablement concentrée ; il se dissout dans l'eau avec abaissement de température. Cet abaissement devient notable lorsque, au lieu d'eau liquide, on emploie de la neige ou de la glace pilée. Un mélange de neige et de sel hydraté en poudre employé dans les proportions de 400 grammes de chlorure hydraté pour 500 grammes de neige sèche se refroidit à -45 , $-48^{\circ},5$ et peut congeler 700 grammes de mercure. Pour préparer l'hydrate en poudre, on concentre une solution de chlorure jusqu'à ce que sa température d'ébullition ait atteint 120° . A ce moment le liquide présente la composition de l'hydrate fondu ; il

1. Une solution de 50 parties de sel anhydre dans 100 parties d'eau bout à 112° ; avec parties égales de chlorure et d'eau, le point d'ébullition s'élève à 128° ; enfin 200 parties de chlorure de calcium dissous dans 100 parties d'eau donnent une liqueur bouillant à 158° .

suffit de le laisser refroidir et d'agiter vivement au moment où la solidification commence. L'hydrate cristallisé $\text{CaCl}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ se présente sous la forme de volumineux prismes réguliers à 6 pans.

Conservé dans l'air sec au-dessus de l'acide sulfurique, il perd 4 molécules d'eau ; une température de 200° élimine également les $\frac{2}{3}$ de l'eau d'hydratation. Une solution amenée par concentration à un point d'ébullition égal à 200° offre la composition de l'hydrate $\text{CaCl}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ fondu. Au-dessus de 200° la liqueur se boursoufle, perd le reste de l'eau d'hydratation et il finit par rester une masse poreuse de chlorure anhydre, fusible au rouge.

Le chlorure de calcium fondu et solidifié, exposé pendant quelque temps aux rayons solaires, répand dans l'obscurité, d'une manière passagère, une lueur phosphorescente. De là le nom de *phosphore de Homberg* donné à ce corps¹.

En raison de sa grande affinité pour l'eau, on emploie fréquemment le chlorure de calcium anhydre pour dessécher les gaz ou certains liquides organiques qui n'agissent pas comme dissolvants (éther, chloroforme, carbures d'hydrogène).

Pour dessécher les gaz, il convient de faire usage du chlorure anhydre poreux, obtenu par évaporation sans fusion.

La porosité augmente les surfaces de contact et facilite l'absorption de la vapeur d'eau. Pour les liquides au contraire, on se sert avec plus d'avantage du chlorure fondu, coulé en longues et minces baguettes, qu'on laisse en contact avec le liquide à dessécher pendant un temps suffisant.

Le chlorure de calcium se prépare aisément en saturant l'acide chlorhydrique par de la chaux ou de la craie.

On peut employer le liquide résultant de la préparation de l'acide carbonique (marbre et ClH).

Le fer que peut renfermer cette solution, généralement faite avec des produits impurs, est peroxydé par addition d'eau de chlore et éliminé au moyen de craie en excès qui précipite aussi l'alumine. Après filtration, on concentre et on fait cristalliser l'hydrate.

Chlorure de strontium, SrCl^2 . — Ce sel est soluble dans les trois quarts de son poids d'eau froide et en toutes proportions dans l'eau bouillante. Il cristallise en longues aiguilles, avec 6 molécules d'eau, $\text{SrCl}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$, déliquescentes. Il est soluble dans 24 parties d'alcool absolu froid et dans 19 parties du même liquide bouillant. Cette solution étant enflammée brûle avec une très belle flamme rouge. Le sel

1. Homberg est le nom du chimiste qui observa le premier ce phénomène, commun à d'autres sels calcaires.

sec. fond à une température élevée et se solidifie sous la forme d'un émail blanc.

Le chlorure de strontium se prépare aisément en dissolvant dans l'acide chlorhydrique soit le carbonate naturel ou artificiel, soit le sulfure résultant de l'action du charbon, au rouge, sur le sulfate naturel.

Comme le chlorure de calcium, il absorbe à l'état anhydre le gaz ammoniac et donne une combinaison renfermant $\text{SrCl}^2 \cdot 8\text{AzH}^3$, semblable à $\text{CaCl}^2 \cdot 8\text{AzH}^3$.

Chlorure de baryum, BaCl^2 . — Il cristallise en feuillets ou en lames avec 2 molécules d'eau, $\text{BaCl}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, qu'il perd sous l'influence de la chaleur; au rouge blanc il fond et le liquide se solidifie par refroidissement en une masse transparente. Les cristaux ne se modifient pas au contact de l'air et ne tombent pas en déliquescence. Saveur âcre et désagréable; vénéneux. A 0°, 100 parties d'eau dissolvant 32,62 de chlorure de baryum; la solubilité croît assez régulièrement avec la température, de sorte que pour chaque degré en plus elle augmente de 0,2711 parties. La solution saturée à chaud bout à 104°.4 et contient 60,1 parties de sel anhydre pour 100 d'eau.

Le sel est moins soluble dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique que dans l'eau pure et se précipite en lamelles lorsqu'on ajoute à froid de l'acide chlorhydrique à une dissolution aqueuse voisine du point de saturation.

L'alcool absolu n'en dissout que 1/400 de son poids; l'alcool aqueux en dissout davantage.

Le chlorure de baryum anhydre n'absorbe par l'ammoniaque gazeuse.

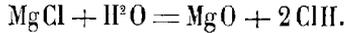
Le chlorure de baryum se prépare par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure de baryum résultant de la calcination d'un mélange de sulfate de baryte et de charbon. La solution filtrée est évaporée à sec et le résidu est fortement calciné au contact de l'air pour insolubiliser le fer qu'elle contient, en le transformant en oxyde; on reprend par l'eau, on filtre et on fait cristalliser.

Ce sel est fort employé dans les laboratoires comme réactif de l'acide sulfurique.

Chlorure de magnésium, MgCl^2 . — Sel très soluble dans l'eau et déliquescant, cristallisant par refroidissement d'une solution chaude et très concentrée, sous la forme de fines aiguilles à 6 molécules d'eau, $\text{MgCl}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. Saveur amère. Il est soluble dans 0°,658 d'eau froide, dans 0°,273 d'eau bouillante et dans 2 parties d'alcool.

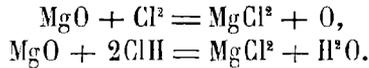
On ne peut évaporer à sec une solution de chlorure de magnésium sans lui faire éprouver une décomposition presque totale en acide chlor-

hydrique et oxyde :



Lorsqu'on veut obtenir par voie humide le chlorure de magnésium anhydre, il est nécessaire d'employer un artifice qui consiste à ajouter à la solution aqueuse du chlorure hydraté une quantité équivalente de sel ammoniac, qui forme un sel double, stable en présence de l'eau, $\text{MgCl}^2 \cdot \text{ClAzH}^4$. Ce sel double peut être complètement desséché et par calcination à l'abri de l'air il perd son sel ammoniac, en laissant un résidu fondu de chlorure anhydre, se figeant sous la forme d'une masse cristalline nacrée, très déliquescente et qu'il faut enfermer aussitôt refroidie dans un flacon sec, bien bouché. On obtient aussi le chlorure anhydre en chauffant dans une cornue un mélange intime d'oxyde de magnésium (1 partie) et de sel ammoniac (2 parties).

Le chlore ou l'acide chlorhydrique gazeux réagissent sur la magnésie chauffée au rouge et donnent du chlorure de magnésium anhydre :



Le chlorure de magnésium hydraté se prépare aisément en dissolvant la magnésie ou son carbonate dans l'acide chlorhydrique.

Ce sel se rencontre tout formé dans l'eau de mer et dans certaines sources salées. Il existe du reste en petites quantités dans la plupart des eaux naturelles.

Iodure de calcium, CaI^2 . — Sel incolore, déliquescent, cristallisant en aiguilles prismatiques, très soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool. Calciné au contact de l'air, il perd de l'iode et se convertit partiellement en oxyde. Il fond assez facilement. Il a servi à l'obtention du calcium par l'action du sodium en vase fermé et à température élevée.

On peut le préparer soit par l'action de l'acide iodhydrique sur la soude carbonatée ou la soude caustique, soit par celle de l'iode sur le sulfure de calcium. On traite par l'eau le produit de la calcination d'un mélange de plâtre et de charbon et on ajoute de l'iode; le liquide filtré est évaporé et le résidu est fondu, ce qui fournit une masse cristalline nacrée.

Fluorure de calcium, *spath fluor*, *fluorine*, CaFl^2 . — Il se trouve dans le règne minéral en quantités assez abondantes et constitue la principale source des composés fluorés. Le spath fluor se rencontre cristallisé en cubes, en octaèdres ou en masses cristallines. Il doit son nom à la propriété qu'il possède d'être lumineux et phosphorescent dans certaines conditions. Le spath fluor naturel, chauffé doucement

sur une plaque et porté dans l'obscurité, paraît très lumineux. Après une calcination trop forte ou trop prolongée suivie de décrépitation, il a perdu cette propriété. Suivant Grothuss, le spath fluor lumineux peut être dissous dans l'acide chlorhydrique concentré et reprecipité par l'ammoniaque sans perdre, lorsqu'il est séché, la faculté lumineuse, tandis que le même sel, calciné et rendu inactif, donne dans les mêmes conditions un dépôt également inactif.

Le spath fluor, connu sous le nom de *chlorophane*, trouvé à Nertschinsk en Sibérie, devient lumineux toutes les fois qu'on le chauffe modérément et répand une belle lumière verte ; l'insolation provoque aussi la phosphorescence.

Le fluorure de calcium est assez répandu ; il se rencontre en petites quantités dans les os, les dents, dans diverses roches et terrains, ainsi que dans les eaux naturelles.

Le fluorure de calcium est à peine soluble dans l'eau, qui n'en prend que $\frac{1}{26000}$. Il se dissout un peu dans l'acide chlorhydrique étendu et dans l'acide fluorhydrique ; par évaporation à sec ou par neutralisation au moyen de l'ammoniaque, on sépare le fluorure intact.

Chauffé dans un courant de vapeur d'eau, il se décompose, en donnant de l'acide fluorhydrique et de la chaux. A haute température l'oxygène l'altère partiellement, par suite de mise en liberté de fluor et formation de chaux. Le chlore au rouge agit également et donne du chlorure de calcium.

Les carbonates alcalins réagissent au rouge sur le spath fluor ; il se forme un fluorure alcalin et du carbonate de chaux ; les alcalis caustiques sont sans action.

Pour préparer artificiellement le fluorure de calcium, on sature de l'acide fluorhydrique exempt d'acide fluosilicique par du carbonate de chaux fraîchement précipité et encore humide ; on obtient ainsi un sel grenu, facile à laver.

Le fluorure de calcium sert surtout dans la préparation de l'acide fluorhydrique. M. Moissan l'emploie comme obturateur dans les appareils où l'on prépare le fluor libre par électrolyse de l'acide fluorhydrique.

Ferrocyanure de calcium, $\text{Fe}^2\text{Cy}^6\text{Ca}^2 \cdot 12\text{H}^2\text{O}$. — Sel très soluble dans l'eau (1 partie de sel dans 0,6 parties d'eau à la température ordinaire). Cristallise d'une solution sirupeuse en gros prismes rhomboïdaux, doublement obliques, efflorescents à 40° en retenant 0,5 molécule d'eau. Insoluble dans l'alcool.

Se prépare par l'action de l'acide ferrocyanhydrique sur le carbonate de chaux, ou en traitant le bleu de Prusse par un lait de chaux. Il

se rencontre dans les eaux de lavage des résidus d'épuration du gaz (méthode Laming).

Ferricyanure de calcium, $\text{Fe}^3\text{Cy}^{12}\text{Ca}^5 \cdot 12\text{H}^2\text{O}$. — Sel très soluble, cristallisable en fines aiguilles de couleur aurore. Se prépare par oxydation, au moyen du chlore, du ferrocyanure calcique dissous.

Ferrocyanure de baryum, $\text{Fe}^2\text{Cy}^6 \cdot \text{Ba}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. — Cristallise en prismes rectangulaires aplatis du système monoclinique.

Couleur jaune, inaltérable à l'air; soluble dans 584 parties d'eau froide et dans 116 parties d'eau bouillante.

Se prépare par double décomposition aqueuse entre le ferrocyanure de potassium et un excès de chlorure de baryum; en décomposant le bleu de Prusse par l'eau de baryte, à chaud.

OXYDES ET HYDRATES D'OXYDES DES MÉTAUX ALCALINO-TERREUX.

Protoxyde de calcium, CaO . — Le protoxyde de calcium anhydre ou chaux vive se présente sous la forme d'une masse blanche, infusible au feu de forge le plus intense; sous l'influence de la température élevée du chalumeau oxyhydrique, elle résiste également et subit tout au plus un léger ramollissement, mais elle fond dans le four électrique. Sa densité est égale à 2,3. Étant peu dure, elle se laisse facilement scier, tourner et limer. En raison de son infusibilité, on l'emploie pour construire les fours de fusion du platine (méthode Deville et Debray).

La chaux vive n'est probablement pas soluble par elle-même; mais dès qu'elle est en contact avec l'eau ou l'humidité de l'air, elle s'hydrate, avec dégagement de chaleur et formation de $\text{Ca}(\text{OH})^2$ qui est un peu soluble et possède une réaction alcaline.

La chaux est vive tant qu'elle n'a pas été hydratée; éteindre la chaux, c'est lui enlever la propriété de s'échauffer au contact de l'eau en provoquant sa combinaison avec l'eau. Le phénomène se produit au bout de quelques instants toutes les fois qu'on mouille la chaux vive, qu'on l'immerge dans l'eau. Il s'accuse d'autant plus vite que la température de l'eau est plus élevée, non seulement par un développement de chaleur qui vaporise une partie de l'eau ajoutée, mais aussi par le délitement du fragment, qui se gonfle, se partage en plusieurs fragments; ceux-ci à leur tour se divisent en foisonnant et finalement le tout se trouve transformé en une poudre fine et blanche, presque sèche lorsque l'eau ajoutée n'est pas trop abondante, ou en une bouillie s'il y a excès d'eau. Pour déliter convenablement la chaux vive, il convient de faire intervenir plus d'eau qu'il n'est nécessaire pour la forma-

tion de l'hydrate, une partie se trouvant toujours vaporisée. Le mieux est de placer les fragments de chaux dans un vase assez spacieux, de les arroser avec de l'eau très chaude, de manière à les imprégner; lorsque la réaction commence, on ajoute peu à peu de l'eau chaude, ménagée de façon que, lorsque l'hydratation est complète, l'hydrate soit pulvérent et presque sec.

L'hydratation de la chaux vive ne donne lieu à des phénomènes thermiques intenses et à un volumineux foisonnement que lorsqu'elle est pure. Les chaux préparées avec des calcaires mélangés d'argile et de silicates ne se délitent que très lentement; elles foisonnent peu et ne s'échauffent presque pas au contact de l'eau. Certaines chaux impures possèdent la propriété, une fois délitées, de faire prise et de durcir. On les emploie dans la préparation des ciments hydrauliques.

La fabrication de la chaux vive est une opération fort simple, fondée sur la décomposition du carbonate de chaux naturel à température élevée (rouge). Les lois de la dissociation du carbonate de chaux, exposées ailleurs, montrent que cette décomposition est d'autant plus aisée et plus rapide que la tension du gaz acide carbonique qui enveloppe les fragments et qui provient de leur décomposition est plus faible. On active donc la décomposition du carbonate de chaux en balayant à mesure l'acide carbonique libre par un gaz inerte, tel que l'air, ou encore par la vapeur d'eau.

Ce n'est qu'exceptionnellement que l'on est amené à préparer la chaux vive dans les laboratoires, lorsqu'on veut former, par exemple, une chaux très pure, par la calcination de carbonate de chaux précipité et pur. Il suffit alors de chauffer le carbonate dans un creuset en platine entouré d'un creuset de terre, dans un fourneau à vent ou un four Perrot au gaz.

Dans l'industrie, la chaux vive se fabrique sur une grande échelle dans des fours continus, assez semblables à ceux qui servent à liquéfier la fonte; ils se chargent par le haut, tandis que la chaux vive est enlevée par le bas. Dans certains cas, on recueille et on utilise l'acide carbonique devenu libre (sucrieries, défécation).

La figure 4 donne une idée des dispositions d'un four coulant à cuisson continue.

La chaux vive, en dehors de ses applications pour la construction des fours à fusion du platine, ne sert qu'à la fabrication de la chaux éteinte ou hydrate de chaux.

Hydrate calcique, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou $\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Obtenu par hydratation directe de la chaux vive, il se présente sous la forme d'une poudre blanche très ténue, de saveur alcaline caustique. Très peu soluble dans l'eau (on donne à cette solution le nom d'*eau de chaux*), elle est moins

soluble à une température élevée qu'à la température ordinaire. A 15° 1 partie de chaux exige 778 parties d'eau, tandis qu'à 100° il en faut 1270. L'eau de chaux préparée à froid se trouble par l'ébullition. L'hydrate de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se sépare en prismes hexaèdres par l'évaporation lente de l'eau de chaux, à l'abri de l'acide carbonique.

La solubilité de l'hydrate de chaux est notablement augmentée par la présence des matières sucrées, qui forment avec lui des combinaisons (sucrates) solubles. La présence des alcalis caustiques diminue, au contraire, et annule cette solubilité. L'hydrate de chaux est insoluble dans l'alcool.

Les principales applications de l'hydrate de chaux sont : la préparation des mortiers ou ciments ordinaires, la défécation des jus sucrés, le tannage, la fabrication des acides gras, la caustification des carbonates alcalins, etc., etc.

Bioxyde de calcium. — Il s'obtient à l'état d'hydrate, $\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, lorsqu'on ajoute de l'eau oxygénée à de l'eau de chaux ; il se sépare alors sous la forme d'un précipité cristallin.

Ce corps est très instable et se décompose peu à peu en dégageant de l'oxygène, surtout à chaud.

Caractères des sels de chaux.

— Les sels de chaux sont incolores, tantôt solubles et quelquefois même déliquescents : chlorure, bromure, iodure, nitrate ; tantôt peu solubles : sulfate ; tantôt insolubles : phosphate tribasique, carbonate, fluorure ; incolores, de saveur salée amère. Les sels solubles ne précipitent ni par l'acide chlorhydrique, ni par l'hydrogène sulfuré en solution acide, ni par le sulfhydrate d'ammoniaque en présence de l'ammoniaque et du chlorhydrate d'ammoniaque. Ils précipitent par le carbonate d'ammoniaque, en présence de l'ammoniaque et du chlorhydrate d'ammoniaque, ce qui les distingue des sels de tous les autres métaux, à l'exception du baryum et du strontium.

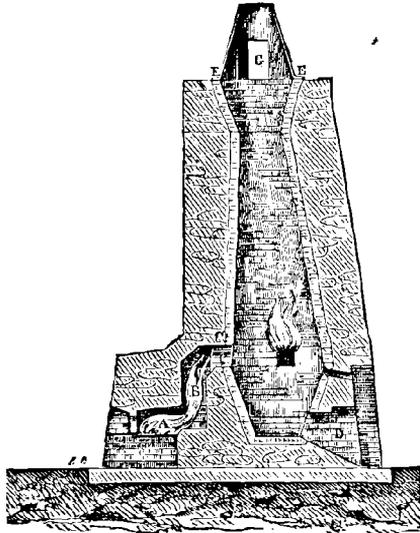


Fig. 4. — Four coulant à cuisson continue.

A. foyer latéral. — B, carneau vertical conduisant la flamme par trois orifices C dans le four tronconique d'une hauteur de 8 à 10 mètres. — D, embrasure pour la sortie de la chaux. — G, orifice supérieur et latéral pour le chargement du calcaire.

Ils ne précipitent pas par une solution de sulfate de chaux, ni immédiatement (distinction d'avec les sels de baryte), ni au bout d'un certain temps (distinction d'avec les sels de strontium).

Humectés d'acide chlorhydrique et portés dans la flamme d'un bec Bunsen, ils colorent la flamme en rouge un peu jaunâtre.

L'oxalate d'ammoniaque en présence d'un excès d'ammoniaque donne un précipité blanc, insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique.

Protoxyde de baryum, Ba O. — Se présente sous la forme d'une masse grise, poreuse et friable, fusible à une température très élevée (fourneau à vent ou chalumeau oxyhydrique). La baryte anhydre est extrêmement avide d'eau et s'hydrate avec un grand dégagement de chaleur dès qu'elle est mise en contact avec elle. Un morceau un peu volumineux de baryte anhydre bien préparée devient incandescent lorsqu'on le plonge dans l'eau.

On prépare ordinairement la baryte anhydre par calcination du nitrate dans un creuset. Au début, il convient de ne remplir le creuset de terre qu'au tiers de sa hauteur et de ne chauffer que modérément, pour éviter le débordement de la masse, qui fond et mousse beaucoup en dégagant des gaz (oxygène, acide hypoazotique). Lorsque le produit employé au début devient pâteux et épais, on rajoute par portions du nitrate, en continuant jusqu'à ce que le creuset soit presque plein de sel épaissi et en grande partie décomposé. On force alors le feu pour achever la décomposition du nitrate et détruire le bioxyde de baryum qui a pris naissance. Après quelque temps de calcination au rouge, on laisse refroidir.

Si l'opération a été bien conduite, le protoxyde se détache sous la forme d'une masse unique, poreuse et grisâtre.

S'agit-il de préparer la baryte aussi économiquement que possible, en vue de la transformer ultérieurement en hydrate soluble, on peut recourir à la décomposition par la chaleur du carbonate de baryte naturel (withérite), en favorisant cette décomposition, qui est très lente, même à température élevée, par l'intervention du charbon. On fait un mélange intime de 100 parties de withérite pulvérisée et de 20 à 30 parties de brai (résidu d'une distillation de goudron non poussée trop loin) et on le calcine au rouge vif. Le charbon réagit sur l'acide carbonique et le convertit en oxyde de carbone.

Hydrate barytique, Ba(OH)². — L'hydrate de baryte, formé, comme nous l'avons vu, par union directe de l'eau avec l'oxyde de baryum, résiste à une température rouge et ne subit qu'une fusion après laquelle il se solidifie par refroidissement en une masse blanche à texture cristalline. Il est soluble dans l'eau, à laquelle il communique une réaction fortement alcaline et une saveur caustique. La solubilité est

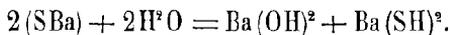
plus grande à chaud qu'à froid ; une solution saturée à chaud dépose rapidement par refroidissement des prismes aplatis à 2 ou 6 pans, contenant 8 molécules d'eau, $\text{Ba}(\text{OH})^2 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$. 7 de ces 8 molécules d'eau sont éliminables à la température ordinaire dans le vide sec ; la 8^e molécule ne se sépare qu'au rouge.

Ces cristaux d'hydrate barytique sont solubles dans 20 parties d'eau à 15° et dans 3 parties à l'ébullition.

La solution saturée de baryte n'est pas précipitée par l'alcool.

L'hydrate de baryte peut être préparé économiquement en partant du sulfate (spath pesant) naturel. Celui-ci est calciné au rouge en mélange intime avec du charbon. Il reste du sulfure de baryum et du charbon.

La masse calcinée est traitée par l'eau bouillante, qui dissout le sulfure de baryum anhydre, en le transformant en un mélange d'hydrate de baryte et de sulphydrate de baryte,

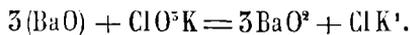


On peut désulfurer le sulphydrate de baryum en faisant réagir sur la solution chaude soit de l'oxyde de cuivre (oxyde des battitures pulvérisé), soit de l'oxyde de zinc. Le liquide filtré à chaud, qui ne doit plus noircir les sels de plomb, dépose par refroidissement de l'hydrate barytique. Lorsqu'on emploie l'oxyde de zinc, il faut éviter d'en ajouter un excès qui se dissoudrait dans la solution barytique. On laisse alors un peu de soufre dans la liqueur et on l'enlève par l'oxyde de cuivre.

La baryte est fréquemment employée dans les laboratoires. On a cherché à l'utiliser pour séparer la saccharose des mélasses, à raison de l'insolubilité à chaud du saccharate basique de baryte.

Bioxyde de baryum, BaO^2 . — Le protoxyde de baryum anhydre, chauffé entre 350° et 400° au contact de l'oxygène ou de l'air, fixe de l'oxygène et se convertit, partiellement au moins, en bioxyde. L'hydrate $\text{Ba}(\text{OH})^2$ au rouge naissant absorbe également l'oxygène libre, en perdant son eau de constitution, si l'on a soin de maintenir la masse poreuse en mélangeant l'hydrate, qui fond trop facilement, avec des corps réfractaires et chimiquement inertes (chaux, magnésie).

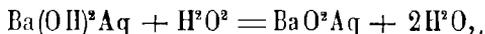
Le bioxyde est obtenu directement par la réaction $\text{BaO} + \text{O} = \text{BaO}^2$, ou par celle de Liebig et Wœhler, qui consiste à projeter dans un creuset chauffé au rouge sombre, par petites portions, un mélange de 1 partie d'oxyde de baryum et de 4 parties de chlorate de potasse et à laver le produit pulvérisé que l'on obtient :



1. Les proportions indiquées présentent par rapport à cette équation un grand excès de chlorate de potasse, en prévoyance des pertes notables d'oxygène.

Suivant Brodie, aucune de ces méthodes, quels que soient les soins apportés, ne peut donner du bioxyde saturé; directement on ne fixerait guère que 6 d'oxygène pour 100 de baryte, tandis que la théorie en exige 10,46.

Pour préparer le bioxyde pur, Brodie ajoute de l'eau de baryte étendue à une solution d'eau oxygénée préparée par la méthode de Thénard, jusqu'à ce que le liquide ait pris une réaction légèrement alcaline; à ce moment on filtre pour séparer le précipité floconneux d'alumine, de silice et d'oxyde de fer résultant des impuretés apportées par le bioxyde brut ayant servi à préparer l'eau oxygénée. Au liquide filtré on ajoute un excès d'eau de baryte. Le bioxyde, formé d'après l'équation



se précipite sous la forme de lamelles brillantes, insolubles, faciles à laver par décantation. L'hydrate $\text{BaO}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$, égoutté à la trompe, perd son eau dans le vide sec et reste sous la forme d'une poudre blanche, assez semblable à la magnésie calcinée, qui s'hydrate de nouveau au contact de l'eau.

Le bioxyde de baryum chauffé au rouge perd la moitié de l'oxygène qu'il renferme et se convertit en baryte. Nous avons vu (t. I, p. 398) que Boussingault a fondé une méthode industrielle de préparation de l'oxygène sur cette propriété que possède la baryte d'absorber l'oxygène vers 400° et de l'abandonner de nouveau à une température plus élevée.

Le bioxyde de baryum hydraté sert à la préparation de l'eau oxygénée (t. II, p. 89).

Caractères des sels barytiques. — Les sels barytiques sont les uns solubles, les autres insolubles (sulfate, carbonate, phosphate, etc.).

Les réactifs généraux agissent sur leurs solutions comme sur celles des sels de chaux (acide chlorhydrique, hydrogène sulfuré en liqueur acide, sulfhydrate d'ammoniaque en présence d'un excès d'ammoniaque, pas de précipité; carbonate d'ammoniaque en présence de l'ammoniaque et du sel ammoniac, précipité blanc).

On distingue les sels de baryte des sels de chaux solubles par le précipité qu'ils donnent par le sulfate de chaux dissous et par l'acide fluosilicique.

Ils se distinguent des sels de strontiane parce qu'ils précipitent immédiatement par les solutions de gypse, tandis que les sels de strontiane ne précipitent qu'au bout d'un certain temps; l'acide fluosilicique précipite les sels barytiques et ne précipite pas les sels de strontiane.

Le chromate de potasse précipite en jaune les sels barytiques en solutions neutres.

Les sels barytiques calcinés avec du carbonate de soude colorent la flamme d'un bec Bunsen en vert jaunâtre après que l'on a traité le produit de la calcination par un excès d'acide chlorhydrique.

Protoxyde de strontium. Strontiane, SrO . — Ressemble beaucoup à la baryte anhydre et s'obtient comme elle par la calcination du nitrate ou d'un mélange de carbonate de strontiane naturel (strontianite) et de charbon. Cette dernière réaction s'effectue plus facilement qu'avec le carbonate de baryte.

Masse poreuse grise, fixe et infusible; chauffée au chalumeau, elle présente une vive incandescence.

Au contact de l'eau, la strontiane s'hydrate presque aussi énergiquement que la baryte.

Hydrate de strontiane, $\text{SrO} \cdot \text{H}^2\text{O}$ ou $\text{Sr}(\text{OH})^2$. — Soluble dans l'eau, plus à chaud qu'à froid (52 parties d'eau froide et 2^p,1 d'eau bouillante pour 1 partie d'hydrate cristallisé, $\text{Sr}(\text{OH})^2 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$; cristallise par refroidissement de sa solution saturée à chaud sous la forme de longues aiguilles (prismes quadratiques) renfermant 8 molécules d'eau de cristallisation, $\text{Sr}(\text{OH})^2 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$, qui se laissent éliminer à 100°.

L'hydrate $\text{Sr}(\text{OH})^2$ fond au rouge sombre et se prend par refroidissement en une masse radiée grise. Au rouge vif l'hydrate perd 1 molécule d'eau et se convertit en oxyde anhydre.

L'hydrate de strontiane se prépare par les mêmes procédés que l'hydrate barytique. Lorsqu'on fait bouillir la solution de sulfhydrate de strontium à l'abri de l'acide carbonique de l'air, elle dégage de l'hydrogène sulfuré et se convertit en solution d'hydrate.

Peroxyde de strontium, SrO^2 . — Il se précipite sous la forme de lamelles cristallines lorsqu'on ajoute à l'eau oxygénée un excès de solution d'hydrate de strontiane. Ces cristaux ont pour formule $\text{SrO}^2 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$, et se convertissent en bioxyde anhydre par l'action d'une température modérée. Ce dernier se précipite sous la forme d'une poudre blanche.

Le bioxyde ne prend pas naissance, comme celui de baryum, par l'oxydation directe de la strontiane.

Caractères des sels de strontiane. — Leurs caractères de solubilité dans l'eau sont à peu près ceux des sels de baryte. Le sulfate est sensiblement plus soluble; aussi de l'eau qui a été agitée avec du sulfate de strontiane précipite-t-elle les sels barytiques solubles; pour la même raison, une solution de sulfate de chaux ne précipite les sels de strontiane qu'au bout d'un certain temps.

Ils ne précipitent ni par l'acide chlorhydrique, ni par l'hydrogène

sulfuré en solutions acides, ni par le sulphydrate d'ammoniaque en présence d'un excès d'ammoniaque et du chlorhydrate d'ammoniaque.

Ils précipitent par le carbonate d'ammoniaque, en présence du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque.

L'acide hydrofluosilicique ne donne pas de précipité.

L'acide sulfurique et les sulfates solubles précipitent du sulfate de strontiane : immédiatement si la liqueur est concentrée ; lentement si elle est étendue, et pas du tout au cas d'une grande dilution.

Le chromate neutre de potasse ne donne que lentement un précipité cristallin peu soluble ; le bichromate ne donne rien.

L'acide oxalique et le bioxalate de potasse ne précipitent que lentement ; avec addition d'un excès d'ammoniaque, il se sépare aussitôt de l'oxalate de strontiane.

Magnésie ou protoxyde de magnésium, MgO . — Poudre blanche, assez légère, fixe et infusible au feu de forge, fusible dans l'arc voltaïque. Au contact de l'eau elle s'hydrate lentement, avec un faible dégagement de chaleur ; l'hydrate ainsi formé se dissout en petite quantité dans l'eau (1 partie pour 10 000 parties d'eau) et lui communique une réaction alcaline.

Le protoxyde de magnésium se trouve cristallisé dans la nature (périclase), associé à du protoxyde de fer. On l'obtient artificiellement sous cette forme par l'action de la vapeur d'eau sur le chlorure de magnésium ou par celle de l'acide chlorhydrique gazeux sur l'oxyde amorphe, à haute température ; enfin par l'action de la chaux au rouge vif sur le borate de magnésie.

L'oxyde de magnésium se prépare aisément par la calcination de l'hydrocarbonate de magnésie (magnésie blanche), ou par celle du nitrate ou de l'hydrate.

La magnésie délayée dans une solution assez concentrée de chlorure de magnésium forme une pâte qui durcit et fait prise au bout de quelque temps (3 à 4 heures) par suite de la formation d'un oxychlorure hydraté, $MgCl^2 \cdot 5MgO + 17H^2O$, qu'un lavage à l'eau froide transforme en $MgCl^2 \cdot 9MgO + 24H^2O$ par élimination de chlorure. Avec l'eau bouillante on enlève la totalité du chlorure de magnésium, en laissant un hydrate $2MgO \cdot 3H^2O$.

Hydrate de magnésium, $MgOH^2O$ ou $Mg(OH)^2$. — L'hydrate normal se précipite en flocons gélatineux lorsqu'on ajoute un excès d'alcali caustique (potasse ou soude) à une solution d'un sel de magnésie ; l'ammoniaque ne sépare qu'incomplètement la magnésie de ses combinaisons salines et pas du tout en présence d'une quantité suffisante d'un sel ammoniacal.

On a aussi signalé l'existence d'un hydrate soluble obtenu par l'action du magnésium sur l'eau oxygénée.

La magnésie sert en médecine comme purgatif, et comme contrepoison en cas d'empoisonnement par les acides et par l'acide arsénieux.

Caractères des sels de magnésie. — Les sels de magnésie, dont les uns sont solubles : chlorure, nitrate, sulfate, etc., et les autres insolubles : carbonate, phosphate, etc., sont incolores, neutres aux réactifs, de saveur amère (sels solubles), décomposables par la chaleur si l'acide est volatil ou décomposable en éléments volatils (carbonate, nitrate, etc.).

Ils ne précipitent pas : par l'acide chlorhydrique ; par l'hydrogène sulfuré en solution acide ; par le sulfhydrate d'ammoniaque en présence de l'ammoniaque et du chlorhydrate d'ammoniaque ; par le carbonate d'ammoniaque en présence de l'ammoniaque et du chlorhydrate d'ammoniaque.

Ils précipitent : par les carbonates alcalins (hydrocarbonate de magnésie) ; par les alcalis caustiques et les hydrates alcalino-terreux solubles (hydrate de magnésie) ; par le phosphate de soude en présence de l'ammoniaque et du chlorhydrate d'ammoniaque (phosphate ammoniac-magnésien cristallin). Ces derniers caractères permettent de distinguer les sels magnésiens des sels alcalins.

Les précipités de magnésie hydratée ou carbonatée obtenus par les alcalis ou les carbonates alcalins calcinés avec du nitrate de cobalt donnent une masse rose pâle.

SELS OXYGÉNÉS DES MÉTAUX ALCALINO-TERREUX.

Nitrate de chaux, $(AzO^3)^2Ca, 4H^2O$. — Se trouve dans l'eau de lavage des matériaux salpêtrés et dans certaines eaux naturelles. Se dissout dans le quart de son poids d'eau froide et en toutes proportions dans l'eau chaude ; la solution saturée bout à 151° et contient 362,8 de sel anhydre pour 100 d'eau. Il est soluble dans son poids d'alcool bouillant. La solution alcoolique brûle avec une flamme rouge.

Le nitrate de chaux cristallise de ses solutions très concentrées en prismes hexagonaux déliquescents.

Sous l'influence de la chaleur il subit d'abord la fusion aqueuse, puis, après dessiccation, la fusion ignée ; enfin il se décompose en laissant un résidu de chaux vive. Cette décomposition se fait plus facilement que celle du nitrate de potasse.

On le prépare aisément par l'action de l'acide nitrique sur la craie ou le marbre.

Nitrate de strontiane, $(\text{AzO}^5)^2\text{Sr}_n$. — Cristallise par refroidissement lent de sa solution saturée à chaud en octaèdres anhydres. Il est soluble dans 5 parties d'eau froide et 0^e,5 d'eau bouillante; insoluble dans l'alcool anhydre. Une solution saturée à +20° étant refroidie à une basse température donne des cristaux contenant 5 molécules d'eau, $(\text{AzO}^5)^2\text{Sr} + 5\text{H}^2\text{O}$.

Il s'obtient par l'action de l'acide azotique sur le sulfure de strontium (mélange de sulfate de strontiane et de charbon calciné).

Nitrate de baryte, $(\text{AzO}^5)^2\text{Ba}_n$. — Cristallisé en octaèdres anhydres. 100 parties d'eau dissolvent :

à 0°	5 parties de sel,
à 15°	8 —
à 49°	17 —
à 56°	29,6 —

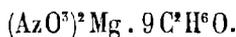
La dissolution saturée bouillante contient 35,9 de nitrate pour 100 d'eau; son point d'ébullition est de 100°⁶.

Le nitrate de baryte est insoluble dans l'alcool fort; il est très peu soluble dans une eau chargée d'acide nitrique.

On le prépare en traitant par l'acide azotique le produit de la calcination d'un mélange de charbon et de sulfate de baryte (sulfure de baryum).

Nitrate de magnésie, $(\text{AzO}^5)^2\text{Mg}_n$. — Cristallise difficilement en prismes rhomboïdaux, contenant 6 molécules d'eau, très déliquescents et hygrométriques. Ces cristaux fondent dans leur eau de cristallisation sous l'influence d'une température peu élevée; en continuant à chauffer, on chasse 5 molécules d'eau sur 6; la 6^e molécule d'eau n'est éliminable que vers 335°, alors que le sel commence à se décomposer. La destruction totale du nitrate, avec mise en liberté de magnésie, est très aisée et est loin d'exiger une température aussi élevée que celle des autres nitrates du groupe alcalino-terreux.

L'alcool anhydre bouillant dissout la moitié de son poids de nitrate de magnésie, dont la majeure partie se dépose en cristaux contenant 9 molécules d'alcool de cristallisation :



Le nitrate de magnésie se prépare le mieux directement, en dissolvant la magnésie dans l'acide azotique. Il se trouve dans les eaux de lavage des matériaux salpêtrés et dans certaines eaux naturelles.

Sulfate de chaux, SO^3Ca . — Se rencontre fréquemment dans la nature sous la forme de gros cristaux anhydres, limpides, formant des prismes rectangulaires ou hexagonaux (anhydrite); l'anhydrite se trouve

surtout dans les gîtes de sel gemme et dans les mines de Stassfurt. Le plus souvent le sulfate de chaux est combiné à 2 molécules d'eau de cristallisation, $\text{SO}^4\text{Ca} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, et cristallisé en prismes hexagonaux à sommets trièdres, en larges lames clivables comme le mica, en lamelles minces ou encore en masses, granuleuses compactes. Sous cette dernière forme il constitue des couches géologiques souvent considérables. La solubilité appréciable de ce sel dans l'eau explique sa présence presque constante, en quantités variables, dans les eaux naturelles qui ont filtré à travers des terrains plus ou moins riches en gypse.

Le sulfate de chaux hydraté (gypse) a une solubilité qui ne varie guère avec la température; elle diminue légèrement à partir de $+35^\circ$. Suivant Poggiale, 107 parties d'eau dissolvent :

à 0°	0,205	de sulfate de chaux supposé anhydre.		
à 5°	0,219	—	—	
à 20°	0,241	—	—	
à 55°	0,254	—	—	
à 50°	0,251	—	—	
à 70°	0,244	—	—	
à 90°	0,251	—	—	
à 100°	0,217	—	—	

Le sulfate de chaux est insoluble dans l'alcool.

Il perd 1 molécule d'eau à 100° et la seconde à 132° .

À une température élevée il fond et se solidifie en une masse opaque.

Tant qu'il n'a pas été trop fortement calciné, le sulfate de chaux anhydre, qui résulte de la déshydratation sous l'influence de la chaleur, conserve la propriété de reprendre son eau de cristallisation lorsqu'on le délaye dans l'eau; les particules anhydres augmentent de volume en s'hydratant et prennent une forme cristalline. C'est sur ce phénomène que repose la prise du plâtre gâché et sa solidification par suite du feutrage des cristaux. Si, au contraire, la calcination a été poussée trop loin, l'hydratation ne s'effectue plus.

Tout le monde connaît les nombreuses applications que l'on fait journellement du plâtre ou gypse convenablement calciné ou déshydraté; elles sont toutes fondées sur la transformation du sel anhydre en sel hydraté.

On augmente la dureté et la résistance des objets moulés en plâtre en employant, au lieu d'eau, des dissolutions de gomme ou de gélatine.

Le produit, après solidification et dessiccation, se laisse polir; il est désigné sous le nom de *stuc*. Le plâtre aluné, qui donne des moulures également plus dures et plus résistantes aux influences atmosphériques, notamment à l'humidité, se prépare en gâchant le plâtre calciné avec une solution d'alun à 10 pour 100; le produit solidifié est calciné à

nouveau, plus fortement que la première fois, puis gâché avec de l'eau pour l'usage.

La cuisson du gypse se fait dans des fours de construction plus ou moins simple (fours à cuisson continue ou fours coulants analogues à ceux qui servent dans la préparation de la chaux, ou fours intermittents, que l'on vide après cuisson complète de la masse de gypse qu'on y a accumulée et après un refroidissement de 12 à 15 heures).

Les conditions à remplir sont de ne pas dépasser une température de 200° , limite au delà de laquelle le plâtre calciné perd de plus en plus la propriété de s'hydrater facilement à nouveau. D'autre part, la température minima doit atteindre 115° à 150° : autrement on laisserait de l'eau et le produit ne vaudrait également rien. Il importe, de plus, de répartir également la chaleur dans toute la masse à transformer, afin d'éviter qu'en certains points la cuisson soit incomplète et en d'autres trop énergique. Enfin les vapeurs d'eau formées par la déshydratation du gypse sous l'influence de la chaleur doivent être continuellement éliminées par un courant d'air. Ces diverses conditions sont à peu près remplies par le four

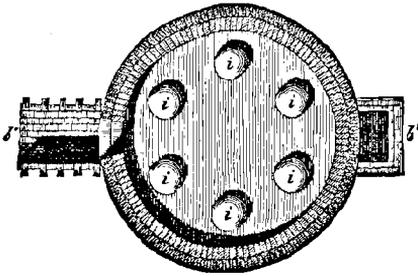
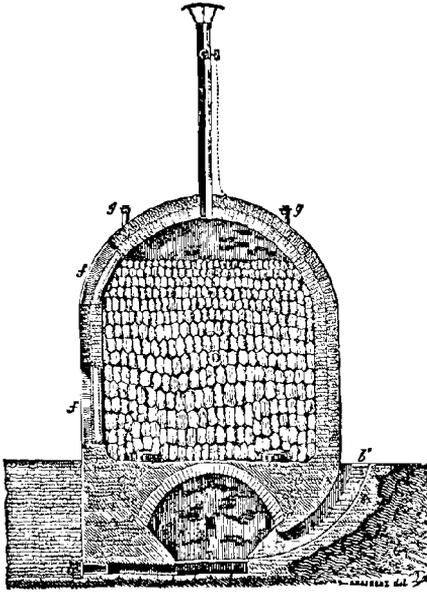


Fig. 5. — Four à plâtre.

A, massif de maçonnerie construit en contre-bas du sol. — B, foyer. — *b'*, conduit pour l'introduction de fagots sur la grille du foyer. — *b'*, ouverture pour l'ouverture et l'enlèvement des cendres, muni d'un régulateur. — *c, c, ...*, carnaux au nombre de 8 partant du bas de la voûte et s'élevant en forme de coude jusqu'à la sole, où ils débouchent sous des cloches en fonte. *i, i, i, ...*, percées de 28 embrasures consolidées par des armures verticales. — D, four voûté rempli de gypse en fragments. — *f*, portes pour le chargement. — *g*, cheminées de secours pour l'évacuation des vapeurs au début de l'opération alors que la cheminée centrale ne suffit pas.

Dumesnil, dont le dessin ci-joint donne une idée.

Le plâtre ou gypse calciné est réduit en poudre au moyen de meules verticales et conservé pour l'usage à l'abri de l'humidité.

Bisulfate de chaux, $\text{SO}^4\text{Ca} \cdot \text{SO}^4\text{H}^2$. — En traitant le sulfate neutre anhydre par de l'acide sulfurique concentré, entre 80° et 100° , on le transforme en une masse grenue qui, égouttée dans l'air sec sur des briques poreuses, offre la composition précédente. Ce sel acide est facilement décomposé par l'eau ou par l'humidité de l'air en acide sulfurique et en sulfate de chaux.

Sulfate double de chaux et de soude, $\text{SO}^4\text{Ca} \cdot \text{SO}^4\text{Na}^2$ (*glaubérite*). — Se trouve dans la nature sous forme de cristaux transparents anhydres, désignés sous le nom de *glaubérite*. On peut l'obtenir artificiellement par fusion ignée des deux sels.

Sulfate de baryte, $\text{S O}^4\text{Ba}$ (*spath pesant*, *barytine*). — Ce sel, remarquable par son insolubilité presque complète dans l'eau, est assez répandu dans la nature; il forme la gangue de divers minerais de filons, notamment de la galène. Il se présente naturellement en cristaux plus ou moins volumineux, appartenant au prisme rhomboïdal droit, isomorphes avec le sulfate de strontiane et de plomb. Densité comprise entre 4,35 et 4,58.

1 partie de sulfate de baryte exige pour se dissoudre 200 000 à 500 000 parties d'eau. L'acide chlorhydrique froid, d'une densité de 1,05, le dissout un peu plus que l'eau $\left(\frac{1}{28\,000}\right)$; il en est de même de l'acide azotique et de l'acide acétique.

Le sulfate de baryte fond à une température très élevée et se solidifie sous la forme d'un émail blanc.

L'acide sulfurique concentré et bouillant dissout le sulfate de baryte, qui se précipite en partie par refroidissement sous forme d'aiguilles.

Lorsqu'on prépare le sulfate de baryte par double décomposition entre un sulfate soluble et un sel barytique soluble, si l'opération est faite à froid, surtout en présence d'un sel de soude, le précipité est tellement divisé, qu'il passe à travers les filtres; dans ce cas il est difficile de le recueillir. La précipitation ayant lieu à chaud, à une température voisine de l'ébullition, le sulfate de baryte offre une texture cristalline et peut être filtré sans perte.

En se formant au sein d'une liqueur par double décomposition, il a une certaine tendance à entraîner une fraction des sels solubles contenus dans la liqueur. Ainsi le nitrate barytique précipité par le chlorure de baryum donne un sulfate qui, malgré des lavages prolongés à l'eau et aux acides, retient quelques centièmes de nitrate de soude. Il convient de tenir compte de ce fait dans les analyses quantitatives (dosages de la baryte ou de l'acide sulfurique).

Le sulfate de baryte chauffé avec du charbon à une température éle-

vée se réduit à l'état de sulfure. Le fer en limaille conduit plus facilement encore au même résultat, avec production d'oxyde.

Bouilli avec du carbonate de soude, le sulfate de baryte ne se convertit que partiellement en carbonate de baryte insoluble et en sulfate soluble. En opérant par fusion ignée du mélange de sulfate de baryte et de carbonate de soude et en admettant une transformation complète, lorsqu'on vient à traiter par l'eau, le sulfate de soude qui se dissout tend à réagir en sens inverse sur le carbonate barytique.

On emploie le sulfate de baryte pour la préparation des autres composés barytiques, en passant par le sulfure. Il sert comme fondant. Préparé par précipitation, dans un état convenable de division grâce à l'emploi de certains tours de main, il peut être utilisé dans la peinture à l'huile comme succédané de la céruse (blanc fixe).

Sulfate de strontiane, $\text{SO}^{\text{I}}\text{Sr}$. — Il ressemble beaucoup au sulfate de baryte. Comme ce dernier, il se rencontre dans le règne minéral en cristaux isomorphes avec ceux de la barytine.

Le sulfate de strontiane est sensiblement plus soluble dans l'eau que celui de baryte : 1 partie de sel se dissout dans 3600 parties d'eau bouillante; la solution ne se trouble pas par refroidissement; la présence du sel marin augmente la solubilité.

Pour le reste, ses propriétés sont les mêmes que celles du sulfate de baryte.

Bisulfate de baryte. — Une solution bouillante de sulfate de baryte dans l'acide sulfurique concentré dépose par refroidissement une croûte cristalline composée de prismes courts et transparents, dont la composition répond à la formule $\text{SO}^{\text{I}}\text{Ba} \cdot \text{SO}^{\text{I}}\text{H}^{\text{I}}$. L'eau mère de ces cristaux exposée à l'air humide dépose, à mesure que l'acide attire l'humidité, des cristaux en aiguilles soyeuses, de composition répondant à la formule $\text{SO}^{\text{I}}\text{Ba} \cdot \text{SO}^{\text{I}}\text{H}^{\text{I}} \cdot 2\text{H}^{\text{I}}\text{O}$.

Sulfate de magnésie, $\text{SO}^{\text{I}}\text{Mg}$ (*sel amer de Sedlitz*). — Il se rencontre en dissolution dans certaines sources (Sedlitz, Epsom) et dans l'eau de la mer.

Le sulfate de magnésie est assez soluble dans l'eau, à l'inverse des autres sulfates alcalino-terreux.

Par refroidissement d'une solution moyennement concentrée et chaude ou par évaporation spontanée, il cristallise avec 7 molécules d'eau, $\text{SO}^{\text{I}}\text{Mg} \cdot 7\text{H}^{\text{I}}\text{O}$, en prismes rectangulaires à 4 pans, isomorphes avec les cristaux de sulfate de nickel et de sulfate de zinc.

Si la cristallisation, au lieu de se faire au-dessous de $+15^{\circ}$, a lieu au-dessus de $+30^{\circ}$, comme cela arrive lorsqu'on abandonne dans un endroit chaud une solution concentrée jusqu'à pellicule, on voit se déposer de petits cristaux à 6 molécules d'eau, appartenant au système

monoclinique. Les cristaux à 7 molécules d'eau étant portés à une température de $+52^{\circ}$ perdent 1 molécule d'eau, deviennent opaques et se convertissent en un agrégat de petits cristaux à 6 molécules.

Vers 0° le sulfate de magnésie cristallise avec 12 molécules d'eau, dont 5 s'éliminent dès que la température monte de quelques degrés au-dessus de 0° .

Les cristaux ordinaires de sulfate de magnésie, $\text{SO}^{\text{Mg}} \cdot 7\text{H}^{\text{O}}$, étant chauffés, fondent dans leur eau de cristallisation. A une température inférieure à 150° on arrive à expulser 6 molécules d'eau; la dernière résiste à une température de 200° et ne peut être expulsée que vers 300° .

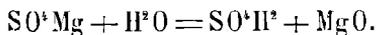
Le sulfate à 1 molécule ne se dissout que très lentement dans l'eau et seulement à la suite d'une hydratation. Le sulfate $\text{SO}^{\text{Mg}} \cdot \text{H}^{\text{O}}$ se trouve en dépôts naturels et porte le nom de *kiéserite* (mines de Stassfurt).

A 0° , 100 parties d'eau dissolvent 25,76 de sel cristallisé $\text{SO}^{\text{Mg}} \cdot 7\text{H}^{\text{O}}$. La solubilité croît assez régulièrement avec la température; pour chaque degré en plus elle augmente de 0,47816.

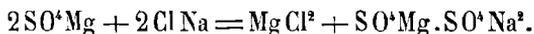
Le sulfate anhydre fond au rouge vif et se solidifie par refroidissement sous la forme d'un émail blanc, après avoir perdu une certaine proportion d'anhydride sulfurique sous la forme d'un mélange d'oxygène et d'acide sulfureux. Calciné avec du charbon, il ne se réduit pas à la manière du sulfate de baryte ou de strontiane en donnant un sulfure; il reste de l'oxyde de magnésium,



Soumis à l'action de la vapeur d'eau au rouge, le sulfate de magnésie abandonne tout son acide sulfurique et laisse un résidu d'oxyde,



Lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau 2 molécules de sulfate de magnésie et 2 molécules de sel marin, il se forme du chlorure de magnésium et un sulfate double de magnésie et de soude,



Le sulfate de magnésie s'unit au sulfates alcalins de potasse et d'ammoniaque, sous forme de sels doubles isomorphes, cristallisant avec 6 molécules d'eau, $\text{SO}^{\text{Mg}} \cdot \text{SO}^{\text{M}^{\text{S}}} + 6\text{H}^{\text{O}}$, dans le système clinorhombique.

On emploie le sulfate de magnésie en médecine comme purgatif; pour

la préparation du sulfate de soude (procédé Balard et Merle, par double décomposition à froid entre le sulfate de magnésie des eaux mères des marais salants et le sel marin) ; pour préparer l'acide sulfurique (action de la vapeur d'eau à chaud sur la kiéserite) ; pour préparer simultanément du sulfate de soude et de l'acide chlorhydrique (action de la vapeur d'eau, à chaud, sur un mélange de sel marin et de kiéserite ; comme source d'acide sulfureux (action du charbon au rouge sur la kiéserite, $C + SO^4Mg = CO + SO^2 + MgO$).

Le sulfate de magnésie se prépare en traitant la dolomie ou carbonate double de chaux et de magnésie par l'acide sulfurique et en séparant le sulfate de chaux peu soluble.

Les serpentines (silicates de magnésie) qui contiennent des pyrites de fer étant soumises au grillage au contact de l'air, donnent lieu à la production de sulfate de magnésie par suite de l'action qu'exerce l'acide sulfurique formé par le grillage de la pyrite sur le silicate de magnésie. Le produit du grillage est épuisé par l'eau ; la solution est évaporée ; le résidu, légèrement calciné à l'air, est dissous, et la liqueur, bouillie avec de la magnésie qui précipite l'alumine et le peroxyde de fer, est amenée à cristallisation.

Composés halogènes des métaux bivalents, glucinium, zinc, manganèse, ferrosium, cobalt, nickel, cadmium, cuivre, mercure, plomb, stannosum (étain au minimum).

Chlorure de glucinium, $GlCl^2$ ($Gl = 9,4$). — Le chlorure anhydre se laisse facilement sublimer en aiguilles brillantes, qui fument et tombent en déliquescence à l'air. Sa densité de vapeur prise entre 680° et 800° est égale à 2,8 et correspond à la formule $GlCl^2$ (2 volumes). Sa solution aqueuse concentrée dépose des cristaux contenant 4 molécules d'eau, $GlCl^2 \cdot 4H^2O$, qu'on ne peut déshydrater par la chaleur sans qu'il y ait dégagement d'acide chlorhydrique et formation d'oxyde. Le chlorure anhydre est fusible et volatil au rouge.

Le chlorure anhydre se prépare le mieux en dirigeant un courant de chlore sec sur un mélange intime de glucine et de charbon porté au rouge. Un semblable mélange s'obtient par calcination dans un creuset d'une pâte formée de glucine, de noir de fumée et d'huile. L'opération se fait dans un tube chauffé au rouge ; le chlorure anhydre vient se condenser en masses compactes dans la partie froide du tube.

Bromure de glucinium, $GlBr^2$. — Longues aiguilles blanches, fusibles et volatiles, solubles dans l'eau. Se prépare comme le chlorure en remplaçant le chlore par du brome.

Iodure de glucinium, GlI^2 . — Semblable au chlorure, moins vola-

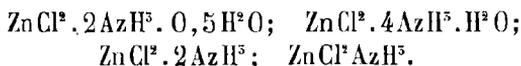
til. A été obtenu directement par combinaison au rouge sombre de l'iode et du métal. A chaud l'oxygène le convertit en glucine, avec dégagement d'iode.

Fluorure de glucinium, GlFl^2 . — Sel soluble dans l'eau, obtenu en dissolvant de la glucine dans l'acide fluorhydrique et en évaporant à sec. Il s'unit aux fluorures alcalins et au fluorure de silicium en donnant $\text{GlFl}^2 \cdot 2\text{KFl}$; $\text{SiFl}^4 \cdot 2\text{GlFl}^2$.

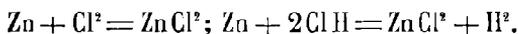
Chlorure de zinc, ZnCl^2 . — Le chlorure anhydre forme une masse blanche, déliquescence, fusible et volatile vers 680° . Il est très soluble dans l'eau, avec dégagement de chaleur. Sa solution évaporée perd de l'acide chlorhydrique et il se forme un oxychlorure $\text{Zn} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{O} \end{matrix}$. Un mélange de chlorure de zinc en solution concentrée et d'oxyde de zinc durcit rapidement par suite de la production de ce même oxychlorure.

Une solution de chlorure de zinc évaporée à consistance sirupeuse en présence d'un excès d'acide chlorhydrique dépose par refroidissement des cristaux octaédriques contenant 1 molécule d'eau, $\text{ZnCl}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$. Avec l'alcool absolu, le chlorure de zinc donne une combinaison analogue $\text{ZnCl}^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^6\text{O}$.

Le chlorure de zinc s'unit aux chlorures alcalins, $\text{ZnCl}^2 \cdot 2\text{ClK}$; à l'ammoniaque :



On prépare le chlorure de zinc par l'action du chlore ou de l'acide chlorhydrique gazeux sur le métal :



On peut aussi dissoudre le zinc dans l'acide chlorhydrique aqueux, évaporer à sec et fondre le résidu. Le produit est dans ce cas mélangé à de l'oxychlorure, dont on le débarrasse par distillation au rouge.

Bromure de zinc, ZnBr^2 . — Sel très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, sublimable en aiguilles blanches. Se prépare par union directe du brome avec le zinc, ou en dissolvant l'oxyde de zinc dans l'acide bromhydrique aqueux, évaporant à sec et sublimant le résidu.

Iodure de zinc, ZnI^2 . — Composé incolore, fusible et volatil, soluble dans l'eau. Sa solution évaporée le dépose sous forme d'octaèdres ou de cubo-octaèdres. Chauffé au contact de l'air, il perd de l'iode et se change en oxyde.

On le prépare directement par l'action de l'iode sur le zinc, à sec ou

en présence de l'eau, ou en dissolvant l'oxyde de zinc dans l'acide iodhydrique.

Il forme diverses combinaisons ammoniacales : $ZnI^2 \cdot 5AzH^3$; $ZnI^2 \cdot 4AzH^3$; et des iodures doubles : $ZnI^2 \cdot 2IK$; $ZnI^2 \cdot 2(AzH^3)$.

Fluorure de zinc, $ZnFl^2$. — Composé peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'acide fluorhydrique aqueux, soluble dans l'ammoniaque. Donne des fluorures doubles avec les fluorures alcalins, $(ZnFl^2 \cdot 2KFl)$.

S'obtient par double décomposition entre un sel de zinc et un fluorure soluble, $SO^3Zn + 2FlK = SO^3K^2 + ZnFl^2$.

Le fluorure de zinc se précipite sous forme de gelée, devenant pulvérulente par la dessiccation. Une solution fluorhydrique de fluorure de zinc dépose par évaporation des octaèdres orthorhombiques, brillants, $ZnFl^2 \cdot 4H^2O$, qui perdent leur eau à 100° .

Chlorure manganoux, $MnCl^2$. — Anhydre, et, après fusion et refroidissement, il se présente sous la forme d'une masse cristalline, lamelleuse, rouge rosé, soluble dans l'eau avec dégagement de chaleur, soluble dans l'alcool. La solution aqueuse dépose par évaporation des cristaux tabulaires épais, quadrilatères, de couleur rose, contenant 4 molécules d'eau, $MnCl^2 \cdot 4H^2O$.

Ces cristaux fondent vers 88° et perdent 3 molécules d'eau; la dernière molécule est éliminée à 100° .

Une solution de chlorure de manganèse saturée à

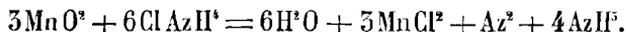
10°	renferme	38,9	pour 100	de chlorure anhydre.
31°	—	46,2	—	—
62°	—	55,5	—	—

A partir de ce point la solubilité diminue.

A l'abri de l'air, le chlorure de manganèse peut être chauffé au rouge sans qu'il se décompose; il fond purement et simplement.

Chauffé au contact de l'air humide, il perd du chlore sous forme d'acide chlorhydrique.

Il se prépare facilement anhydre en chauffant dans un creuset au rouge un mélange de sel ammoniac et de bioxyde de manganèse pur :



Le chlorure anhydre reste après refroidissement dans le creuset. On utilise aussi avec avantage le liquide provenant de la préparation du chlore par l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse, liquide qui représente une solution de chlorure manganoux contenant des chlorures de nickel, cobalt, calcium, du perchlorure de fer et un excès d'acide chlorhydrique. On commence par neutraliser en faisant

bouillir le liquide acide avec un excès de bioxyde de manganèse en poudre. Le fer au maximum (perchlorure) est ensuite précipité par de la craie. Le liquide filtré est additionné du sulfure de manganèse impur que l'on obtient en précipitant une fraction du liquide par le sulfhydrate d'ammoniaque. Le sulfure de manganèse agit sur les chlorures de cobalt et de nickel et les change en sulfures qui se précipitent. Enfin le liquide, qui ne doit plus donner avec le sulfhydrate d'ammoniaque qu'un précipité rose, est concentré et amené à cristallisation. Les cristaux sont purifiés par une seconde cristallisation.

Bromure de manganèse, $MnBr^2$. — Se dépose de sa solution concentrée en cristaux très solubles, déliquescents, contenant 4 molécules d'eau, $MnBr^2 \cdot 4H^2O$, isomorphes avec ceux du chlorure. Séché et fondu, il est rouge. Se prépare par l'action de l'acide bromhydrique sur le carbonate de manganèse.

Iodure de manganèse, MnI^2 . — Sel déliquescent, cristallisant avec 4 molécules d'eau dans la même forme que le chlorure. A l'abri de l'air, la chaleur ne le décompose pas. Chauffé au contact de l'air, il perd de l'iode comme le bromure perd du brome et se convertit en oxyde supérieur.

Fluorure de manganèse, MnF^2 . — Cristaux de couleur améthyste, qui se déposent par concentration d'une solution de carbonate de manganèse dans l'acide fluorhydrique, indécomposables par la chaleur.

Chlorure ferreux, $FeCl^2$. — Anhydre, il cristallise par sublimation en tables hexagonales à un axe optique, brillantes, blanches ou légèrement jaunâtres. Il est fusible, volatil, très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. La solution aqueuse concentrée fournit par refroidissement de volumineux cristaux verts, dérivant d'un prisme clinorhombique, contenant 4 molécules d'eau, $FeCl^2 \cdot 4H^2O$.

Le sel hydraté chauffé fortement à l'abri de l'air fond dans son eau de cristallisation et se dessèche en laissant une masse blanche de chlorure anhydre. Au contact de l'air, il se dégage sous l'influence de la chaleur du perchlorure de fer, et il reste un oxychlorure vert.

Le chlorure anhydre se prépare le mieux en dirigeant un courant de gaz chlorhydrique sec à travers un tube contenant du fer en fils et chauffé au rouge.

Le chlorure hydraté s'obtient sans difficulté en dissolvant à froid le fer dans l'acide chlorhydrique aqueux et en concentrant à l'abri de l'air.

On a décrit une combinaison de protochlorure anhydre et d'ammoniaque formée directement, $FeCl^2 \cdot 6AzH^3$, se présentant sous la forme d'une poudre blanche qui perd de l'ammoniaque par la chaleur.

Le chlorure ferreux s'unit aux chlorures alcalins, $FeCl^2 \cdot 2ClK$.

En solution aqueuse, il absorbe 10,7 pour 100 de son poids de bioxyde d'azote.

Bromure ferreux, FeBr^2 . — Anhydre, il se présente sous la forme de masses lamelleuses, jaune clair, fusibles et très solubles dans l'eau. Obtenu par l'action d'un excès de fer sur le brome.

Iodure ferreux, FeI^2 . — A l'état anhydre, il est blanc, pulvérulent, très hygrométrique. La solution concentrée le dépose en cristaux verts à 4 molécules d'eau. Chauffé au contact de l'air, il perd de l'iode en laissant un résidu magnétique.

Pour le préparer anhydre, on chauffe de la limaille de fer au rouge dans une nacelle placée dans un tube, en la préservant de l'oxydation au moyen d'un courant d'hydrogène. Lorsque la température est assez élevée, on volatilise de l'iode en excès qui se combine au fer en donnant un periodure fondu, qui, à un certain moment du refroidissement, dégage brusquement de l'iode, en laissant une masse lamelleuse grise d'iodure ferreux.

En traitant la limaille de fer en présence de l'eau par de l'iode en quantité limitée, on forme le protoiodure hydraté.

Fluorure ferreux, FeF^2 . — Le fer se dissout dans l'acide fluorhydrique aqueux, avec dégagement d'hydrogène. La solution concentrée donne des prismes verts, contenant 8 molécules d'eau, qui se laissent dessécher à l'abri de l'air à l'état d'un résidu blanc de fluorure anhydre.

Chlorure de nickel, NiCl^2 . — Anhydre et sublimé dans un courant d'azote sec, il se présente sous la forme de lamelles jaunes et onctueuses, qui ne se dissolvent pas immédiatement dans l'eau, même chaude, à moins d'être restées exposées à l'air humide. Par suite de cette exposition il devient humide. La solution du chlorure de nickel hydraté est verte et donne, après concentration, des cristaux ayant la forme de prismes quadrangulaires contenant 6 molécules d'eau, solubles dans 2 parties d'eau, très peu solubles dans l'alcool.

Le chlorure anhydre s'obtient directement par l'action du chlore sec sur le nickel divisé et chauffé dans un tube, ou par l'action de l'acide chlorhydrique sec sur le métal. On peut aussi chauffer le nickel avec du perchlorure de phosphore. La réaction est assez vive : il se forme un mélange de chlorure anhydre et de phosphure, que l'on sépare par sublimation dans un courant d'azote. Le chlorure hydraté se prépare en dissolvant le carbonate de nickel dans l'acide chlorhydrique. Il peut être desséché et transformé en chlorure anhydre par l'action de la chaleur portée jusqu'à 400-440°, dans un courant d'azote sec. Le chlorure anhydre absorbe l'ammoniaque sèche avec dégagement de chaleur. La poudre blanche violacée qui prend naissance contient 6 molécules d'ammoniaque $\text{NiCl}^2 \cdot 6\text{AzH}^3$.

Bromure de nickel, Ni Br^2 . — Obtenu par l'action du brome en vapeur sur du nickel métallique divisé et chaud ; sublimé, il ressemble au chlorure anhydre et présente la forme de lamelles jaunes. Peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il cristallise de sa solution aqueuse en cristaux verts contenant 3 molécules d'eau, $\text{Ni Cl}^2 \cdot 3 \text{H}^2\text{O}$.

Iodure de nickel, Ni I^2 . — Anhydre et sublimé, il forme des lamelles brillantes, noires, à aspect gras. On le prépare par l'action de l'iode sur le nickel réduit, à chaud. Les solutions sont vertes et se préparent par l'action de l'iode sur le nickel divisé en présence de l'eau.

Fluorure de nickel, Ni Fl^2 . — Le carbonate de nickel traité par l'acide fluorhydrique aqueux donne une solution qui dépose des cristaux verts, irréguliers, solubles dans l'acide fluorhydrique et que l'eau décompose en oxyfluorure et en acide fluorhydrique.

Chlorure de cobalt, Co Cl^2 . — Le cobalt divisé, chauffé dans un courant de chlore, s'y combine avec incandescence ; le chlorure formé peut être sublimé en écailles bleues ; hydraté, il se prépare en dissolvant l'oxyde, le carbonate ou le cobalt métallique dans l'acide chlorhydrique aqueux et chaud. La solution rouge-cramoisi fournit par évaporation des cristaux rouge-groseille, non déliquescents, isomorphes avec ceux du chlorure de nickel et appartenant au système clinorhombique, avec 6 molécules d'eau de cristallisation. La solution rose de chlorure de cobalt suffisamment concentrée devient bleue par addition d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique, surtout à chaud, par suite de formation de chlorure anhydre. A raison de ce fait, des caractères tracés avec une solution étendue de chlorure de cobalt, qui laisse une trace à peine visible, deviennent bleus lorsqu'on vient à chauffer le papier de manière à déshydrater le sel. Le chlorure hydraté se décompose partiellement en sel basique et acide chlorhydrique, lorsqu'on le dessèche à chaud ; à la fin, il reste du chlorure anhydre, que l'on peut sublimer en lamelles bleu clair, très lentement solubles dans l'eau, comme le chlorure de nickel.

Le chlorure anhydre absorbe l'ammoniaque gazeuse et se change en une poudre rougeâtre $\text{Co Cl}^2 \cdot 4 \text{AzH}^3$.

Bromure de cobalt, Co Br^2 . — Le bromure anhydre est vert et fusible. Il se prépare par l'action des vapeurs de brome sur le cobalt divisé (oxyde réduit par l'hydrogène). On l'obtient hydraté en cristaux rouges en faisant bouillir le cobalt divisé avec de l'eau de brome.

Iodure de cobalt, Co I^2 . — Masse cristalline, vert foncé, déliquescente, donnant avec l'eau une dissolution verte d'abord, puis rouge à une concentration moindre. S'obtient par l'action directe de l'iode sur le métal divisé.

Fluorure de cobalt, Co Fl^2 . — Cristaux irréguliers, rouges, à 4 molé-

cules d'eau, solubles dans l'acide fluorhydrique aqueux, décomposables par l'eau seule en acide fluorhydrique et oxyfluorure. Se prépare par l'action de l'acide fluorhydrique aqueux sur le carbonate de cobalt.

Chlorure de cadmium, CdCl^2 . — Solide, fond à 541° et bout vers 700° . Les vapeurs se condensent en une masse de paillettes cristallines brillantes, qui absorbent l'humidité de l'air. On le prépare par dissolution du cadmium dans l'acide chlorhydrique aqueux et chaud. La solution concentrée abandonne des cristaux à 2 molécules d'eau,



que l'on peut sécher sans décomposition.

Le chlorure anhydre absorbe par molécule 6 molécules d'ammoniac.

Bromure de cadmium, CdBr^2 . — Anhydre, il fond assez facilement sous l'influence de la chaleur et se sublime au rouge. Il est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Ses solutions aqueuses concentrées cristallisent. Les cristaux en aiguilles renferment 4 molécules d'eau, dont 2 sont éliminables à 100° et les deux autres à 200° . On le prépare anhydre par l'action des vapeurs de brome sur le cadmium fondu et hydraté par l'action du brome en présence de l'eau sur le métal.

Iodure de cadmium, CdI^2 . — Composé blanc, nacré, brillant, cristallisé en lamelles hexagonales, très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Se prépare en dirigeant des vapeurs d'iode sur du cadmium fondu, ou par digestion du métal avec l'iode, en présence de l'eau.

L'iodure anhydre se combine au gaz ammoniac.

Fluorure de cadmium, CdFl^2 . — Sel cristallin, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'acide fluorhydrique, obtenu en concentrant la dissolution du cadmium dans l'acide fluorhydrique.

Chlorure cuivrique, CuCl^2 . — On l'obtient anhydre soit en brûlant le cuivre métallique dans un courant de chlore, soit en desséchant le chlorure hydraté à une température de 200° .

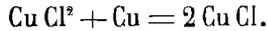
Il se présente alors sous la forme d'une masse brune, déliquescence, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, de saveur métallique, décomposable par la chaleur en chlore et en sous-chlorure $\text{CuCl}^2 = \text{Cl} + \text{CuCl}$.

A l'état hydraté, tel qu'on l'obtient par la concentration et le refroidissement d'une solution d'oxyde ou de carbonate cuivrique dans l'acide chlorhydrique aqueux, il est en prismes verts à 4 pans, renfermant 4 molécule d'eau, $\text{CuCl}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$, éliminable à 200° . On forme le même hydrate : en attaquant le cuivre par l'eau régale; en dissolvant le chlorure anhydre; par double décomposition entre des solutions équivalentes

de chlorure de calcium et de sulfate de cuivre :

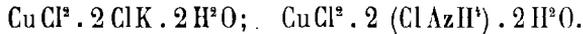


Les solutions de chlorure cuivrique attaquent le cuivre métallique, en donnant un dépôt cristallin de chlorure cuivreux :



Anhydre ou hydraté, ce sel se combine en plusieurs proportions à l'ammoniaque : $\text{CuCl}^2 \cdot 4\text{AzH}^3$; $\text{CuCl}^2 \cdot 2\text{AzH}^3$; $\text{CuCl}^2 \cdot \text{AzH}^3$.

Le chlorure cuivrique forme également des chlorures doubles, en s'unissant aux chlorures alcalins :



Bromure cuivrique, CuBr^2 . — Une solution d'oxyde de cuivre dans l'acide bromhydrique dépose, lorsqu'on la concentre jusqu'à ce qu'elle devienne brune, des prismes droits rectangulaires, contenant 5 molécules d'eau, qui fondent et se déshydratent facilement sous l'influence de la chaleur. Après fusion à une douce chaleur, il offre l'aspect de la plombagine. Délivrescent, soluble dans l'eau, qu'il colore en vert. Au rouge il perd la moitié de son brome et se convertit en protobromure CuBr .

Fluorure de cuivre, CuFl^2 . — Composé bleu, cristallin, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'acide fluorhydrique. Il se dépose par l'évaporation d'une solution d'oxyde ou de carbonate de cuivre dans l'acide fluorhydrique aqueux.

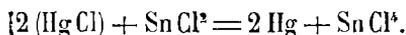
Chlorure mercurique, HgCl^2 . — Bichlorure de mercure, sublimé corrosif. Anhydre et sublimé, il constitue des masses blanches translucides, compactes, à texture cristalline, friables. Densité 5,420. Il fond vers 265° et bout à 293°. Sous une pression de 420 millimètres, le sublimé corrosif se sublime sans fondre. Sa densité de vapeur, 9,42, correspond à la formule moléculaire HgCl^2 . Les cristaux obtenus par sublimation sont des octaèdres à base rectangulaire. Il est soluble dans l'eau, d'où il se sépare en prismes rhomboïdaux droits également anhydres.

100 parties d'eau dissolvent à

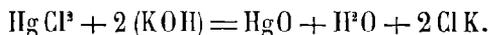
10°	6,57 parties de sublimé
20°	7,39
50°	11,84
80°	24,3
100°	53,96

Il est plus soluble dans l'alcool, qui en dissout 40 pour 100 de son poids à la température ordinaire et 66,6 pour 100 à chaud. L'éther le dissout aussi et l'enlève à sa solution aqueuse. L'acide chlorhydrique chaud le dissout également en fortes proportions, ainsi que le sel ammoniac. Saveur âcre et métallique très prononcée, vénéneux et caustique. Les réducteurs, tels que l'acide sulfureux, le sel d'étain, lui enlèvent la moitié de son chlore et le convertissent en calomel HgCl .

Avec certains réducteurs, SnCl^2 , employés en excès, la réduction ne s'arrête pas là et conduit finalement au mercure métallique :

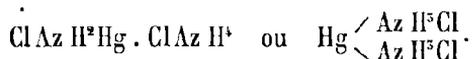


Les alcalis caustiques précipitent la solution de bichlorure de mercure, en donnant de l'oxyde jaune :

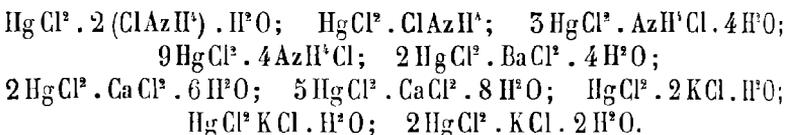


Les solutions d'albumine fournissent un coagulum blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans les chlorures alcalins dissous. Ce coagulum est formé par une combinaison d'albumine et de sublimé.

Avec l'ammoniaque, on obtient un précipité blanc de chloramide de mercure ClAzH^2Hg , qui peut s'unir à une molécule de chlorure d'ammonium pour donner



On a signalé et décrit un grand nombre de chlorures doubles dans lesquels le chlorure de mercure est associé à d'autres chlorures métalliques; nous nous bornerons à donner la composition des plus importants :



Le bichlorure de mercure se prépare généralement en distillant un mélange de 5 parties de sulfate mercurique SO^4Hg , 5 parties de sel marin sec et 1 partie de bioxyde de manganèse destiné à convertir en sel mercurique le sel mercurieux que peut contenir le sulfate employé. L'opération se fait dans un matras en verre à fond plat, chauffé au bain de sable et dont l'orifice supérieur est fermé incomplètement par un obturateur ou un pot en grès. Au début, on chauffe modérément, en laissant le matras ouvert, afin d'expulser l'humidité; puis on chauffe

davantage pour sublimer le chlorure qui vient se condenser contre les parties supérieures et froides du matras; enfin on termine en donnant un coup de feu qui fait subir au sublimé un commencement de ramollissement et le convertit en une masse compacte. Après refroidissement, on casse le matras pour recueillir le pain sublimé. Celui-ci contient généralement du calomel, qu'on lui enlève par solution dans l'eau bouillante et cristallisation.

Bromure de mercure, Hg Br^2 . — Sel insoluble, fusible à 223° , sublimable, soluble dans l'alcool et dans l'eau. Il se sépare de ces deux dissolvants en lamelles ou en aiguilles déliées, brillantes. 1 partie de sel exige à la température ordinaire 94 parties d'eau et à 100° 4 à 5 parties d'eau.

L'éther le dissout également. Ses réactions sont à peu près celles du bichlorure.

Il se prépare par l'union directe du brome avec le mercure à chaud ou en dissolvant l'oxyde mercurique dans l'acide bromhydrique.

Iodure de mercure, Hg I^2 . — Corps solide, dimorphe, coloré en jaune serin ou en rouge, suivant la forme cristalline sous laquelle il se trouve.

On le forme par combinaison directe du métal avec l'iode ou par double décomposition entre des solutions équivalentes d'iodure de potassium et de bichlorure de mercure. Il offre généralement la couleur rouge, répondant à la modification la plus stable. Cette modification rouge se sépare en cristaux par refroidissement d'une solution saturée à chaud d'iodure mercurique, soit dans une solution d'iodure de potassium ou de sel marin, soit dans l'alcool. Les cristaux sont des octaèdres quadratiques aigus.

Il fond à 238° en un liquide jaune, qui se prend par refroidissement en une masse cristalline jaune. Au-dessus de 240° le produit se volatilise et se condense en cristaux également jaunes. Du reste la transformation de l'iodure rouge en iodure jaune a déjà lieu vers 150° , avant la fusion. La modification jaune cristallise en aiguilles brillantes du système orthorhombique. A la température ordinaire elle est beaucoup moins stable que la modification rouge, en laquelle elle se transforme peu à peu. On voit se produire par places des centres de transformation qui vont en grandissant jusqu'à ce que toute la masse soit devenue rouge. Le frottement ou la compression avec un corps dur suffisent pour amener le changement en quelques instants; un abaissement notable de température amène le même résultat.

L'iodure mercurique est peu soluble dans l'eau (1 partie dans 150 parties d'eau froide); l'alcool le dissout, surtout à chaud, et donne une solution incolore qui par refroidissement brusque dépose des cristaux jaunes et par refroidissement lent des cristaux rouges.

L'éther n'en dissout que très peu.

L'iodure mercurique se dissout à la faveur d'un grand nombre de sels et d'acides : acides chlorhydrique et iodhydrique, sels ammoniacaux, chlorures de potassium et de sodium (387 parties de chlorure de potassium en solution concentrée et chaude dissolvent 226 parties d'iodure, qui se dépose par refroidissement ou par addition d'eau), sels mercuriques, iodures alcalins. Avec ces derniers il forme des sels doubles solubles (iodomercurates $\text{HgI}^2 \cdot 2\text{IM}$; $\text{HgI}^2 \cdot \text{IM}$).

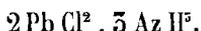
Fluorure mercurique, HgFl^2 . — En dissolvant l'oxyde mercurique dans l'acide fluorhydrique aqueux et en évaporant la solution, on obtient le fluorure mercurique hydraté, sous la forme de longues aiguilles incolores, que la chaleur ou l'eau décomposent en acide fluorhydrique et en oxyfluorure.

Chlorure de plomb, PbCl^2 . — Par le refroidissement lent de sa solution aqueuse chaude ou mieux d'une solution nitrique ou chlorhydrique, il se sépare en cristaux nets (prismes orthorhombiques). Il fond au-dessous du rouge (vers 500°) et se solidifie en une masse cornée, molle et translucide. Au rouge il est sensiblement volatil, surtout si on le chauffe dans un courant de gaz inerte.

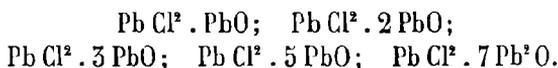
Densité du chlorure cristallisé, 5,78; densité du chlorure fondu, 5,68. Il est soluble dans 155 parties d'eau à 12° , 5. Il est moins soluble dans l'eau contenant de 1 à 10 pour 100 d'acide chlorhydrique et plus soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, qui à la température ordinaire en dissout 2,5 pour 100.

A raison de son peu de solubilité dans l'eau, on peut préparer ce sel par double décomposition aqueuse entre un sel de plomb soluble (nitrate, acétate) et l'acide chlorhydrique ou un chlorure alcalin. On l'obtient aussi en dirigeant du chlore sur du plomb chauffé au rouge.

Il forme avec divers chlorures métalliques des combinaisons doubles et avec l'ammoniaque une combinaison de formule



On a également décrit plusieurs oxychlorures, dont quelques-uns sont cristallisés et bien définis :



Le dernier, appelé jaune de Cassel ou de Turner, est employé comme couleur; on l'obtient en fondant 1 partie de chlorure de plomb avec 6 parties de litharge.

Bromure de plomb, PbBr^2 . — Ressemble beaucoup au chlorure et

se prépare comme lui. Très peu soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau bouillante, il se dépose par refroidissement en aiguilles blanches et brillantes.

A l'abri de l'air il peut être fondu par la chaleur; le liquide rouge se solidifie sous la forme d'une masse cornée jaune. Chauffé à l'air, il perd du brome et se convertit en un oxybromure. Il n'absorbe pas le gaz ammoniac.

Iodure de plomb, PbI^2 . — En versant de l'iode de potassium dissous dans une solution d'un sel de plomb, il se forme un précipité jaune d'iode de plomb très peu soluble à froid, plus soluble à chaud et se séparant de sa solution aqueuse et acide par refroidissement, sous la forme de lamelles jaunes, hexagonales, brillantes, fusibles à 393° . Pour se dissoudre, il exige 1255 parties d'eau froide et 194 parties d'eau bouillante. Chauffé à l'abri de l'air, il fonce en couleur, puis fond en donnant un liquide transparent rouge-brun, se figeant par refroidissement en une masse jaune.

Chauffé au contact de l'air, il perd de l'iode et donne un oxyiodure.

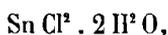
Les solutions de sel ammoniac, d'hyposulfite de soude, d'iodures alcalins et alcalino-terreux le dissolvent plus facilement que l'eau pure. L'alcool le dissout un peu.

On a décrit et obtenu une combinaison ammoniacale $PbI^2 \cdot 2 Az H^3$ et divers iodures doubles, ainsi que des oxyiodures.

Fluorure de plomb, PbF^2 . — Poudre blanche, amorphe ou cristalline, très peu soluble dans l'eau, même chargée d'acide fluorhydrique, soluble dans les acides nitrique et chlorhydrique, facilement fusible. On le prépare soit par double décomposition entre le sel de plomb soluble et l'acide fluorhydrique ou un fluorure alcalin, soit par l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbonate de plomb.

Chlorure stanneux, $SnCl^2$. — Le chlorure stanneux anhydre se prépare soit en chauffant l'étain métallique dans le gaz chlorhydrique, soit en desséchant au-dessus de 100° le sel d'étain ou chlorure hydraté. Il fond à 250° et distille vers 620° sans altération. Sa densité de vapeur, prise à 900° , correspond à la formule $SnCl^2$. Il est brillant, à cassure vitreuse.

Le chlorure d'étain est soluble dans l'eau, surtout en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, et cristallise de cette solution en aiguilles prismatiques ou en octaèdres contenant 2 molécules d'eau,



et dérivant d'un prisme rhomboïdal oblique; c'est le sel d'étain du commerce, que l'on prépare en dissolvant l'étain dans l'acide chlorhydrique

bouillant et concentré :



On facilite sa formation en ajoutant un peu d'acide azotique à l'acide chlorhydrique employé.

D'après M. Scheurer-Kestner, le protoxyde d'étain réagit sur le perchlorure pour donner du bioxyde et du chlorure stanneux,



obtenu par ce procédé, le chlorure stanneux cristallise avec 4 molécules d'eau et fond à 50°.

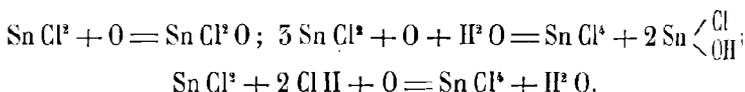
La solution aqueuse de chlorure stanneux étant étendue de beaucoup d'eau donne un précipité d'oxychlorure $\text{Sn Cl}^2 \cdot \text{Sn O}$, tandis qu'il reste en solution une combinaison chlorhydrique du protochlorure, $\text{Sn Cl}^2 \cdot 2 \text{Cl H}$, qui n'est plus décomposée par l'eau. On comprend, d'après cela, pourquoi la présence de l'acide chlorhydrique libre empêche les solutions de sel d'étain de précipiter par l'eau. Il en est de même du sel ammoniac et du chlorure de potassium, par suite de la formation de sels doubles.

Le chlorure stanneux joue le rôle d'un réducteur assez énergique, surtout en présence de l'acide chlorhydrique. On a, en effet,



la double tendance du sel d'étain pour le chlore et du corps susceptible de subir la réduction pour l'hydrogène amène la décomposition de l'acide chlorhydrique.

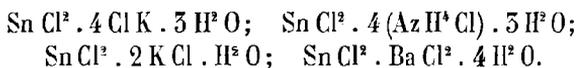
Au contact de l'air les solutions de sel d'étain absorbent l'oxygène, avec formation de chlorure et d'oxychlorure :



Le chlore le convertit immédiatement en perchlorure.

Le chlorure stanneux est employé comme réducteur et comme mordant en teinture.

Il se combine à l'ammoniaque et forme des chlorures doubles :



Bromure stanneux, Sn Br^2 . — Ressemble au chlorure et se prépare par dissolution de l'étain dans l'acide bromhydrique ou par l'action de l'étain sur le perbromure. Il cristallise en prismes hexagonaux.

Iodure stanneux, Sn I^2 . — Anhydre et distillé au rouge sombre, il forme une masse cristalline rouge vif. Il est peu soluble dans l'eau, d'où il cristallise en aiguilles rouges, contenant 2 molécules d'eau, $\text{Sn I}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. Il se prépare par l'action directe de l'iode sur l'étain ou en dissolvant l'étain dans l'acide iodhydrique.

Il absorbe le gaz ammoniac en donnant $\text{Sn I}^2 \cdot 4\text{Az H}^3$, qui se présente sous la forme d'une poudre blanche.

On a décrit des iodures doubles :



Fluorure stanneux, Sn Fl^2 . — Cristallise facilement en prismes rhomboïdaux obliques, brillants et incolores. Se prépare par l'action de l'acide fluorhydrique sur l'étain ou sur l'oxyde stanneux. Avec un excès d'acide fluorhydrique, il donne un fluorhydrate de fluorure.

OXYDES ET HYDRATES D'OXYDES DES MÉTAUX BIVALENTS.

OXYDE DE GLUCINIUM. — On ne connaît qu'un oxyde de glucinium, que l'on peut obtenir anhydre (Gl O), ou hydraté, $\text{Gl}(\text{OH})^2$. Nous avons vu, t. I, p. 645, quelles sont les combinaisons salines de l'oxyde de glucinium qui se rencontrent dans la nature. L'émeraude de Limoges ou silicate double de glucine et d'alumine, $6\text{Si O}^2 \cdot \text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{Gl O}$, appartenant au type $\text{Si O}^2 \cdot \text{M}^2\text{O}$, représente le principal minerai auquel on s'adresse pour extraire la glucine et préparer les composés du glucinium.

On a indiqué plusieurs procédés de traitement permettant de séparer l'oxyde de glucinium ou glucine de la silice, ce qui est facile, et de l'alumine, ce qui est moins aisé; un des meilleurs est celui indiqué par Debray et fondé sur les méthodes d'attaque des silicates suivies par M. Sainte-Claire Deville.

L'émeraude pulvérisée est mélangée avec la moitié de son poids de chaux vive et le tout est chauffé dans un creuset dans un bon fourneau à vent, à une température élevée. On obtient ainsi un verre qui, après pulvérisation, est délayé dans l'eau et attaqué par un excès d'acide azotique, à chaud; il en résulte une masse gélatineuse, que l'on dessèche; le résidu est calciné jusqu'à décomposition partielle de l'azotate de chaux, ce qui rend la silice insoluble dans l'eau acide et décompose les azotates d'alumine et de glucine. En faisant bouillir la masse avec de l'eau et du chlorhydrate d'ammoniaque, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque, on élimine la chaux qui se dissout à l'état de chlorure et de nitrate (partie non décomposée). Le résidu insoluble, formé d'un mé-

lange de silice, d'alumine, de glucine et d'oxyde de fer, est traité à chaud par l'acide azotique, qui dissout les oxydes en laissant la silice. Après filtration, on verse le liquide dans un mélange d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque en léger excès, qui précipite les oxydes sous forme d'hydrates. Ceux-ci sont ensuite mis à digérer, pendant 8 à 10 jours, dans un endroit chaud, avec un excès d'une solution assez concentrée de carbonate d'ammoniaque; la glucine entre en dissolution, accompagnée d'un peu d'alumine et d'oxyde de fer. On élimine ce dernier par précipitation de la liqueur filtrée au moyen d'un peu de sulfhydrate d'ammoniaque.

Par ébullition du liquide, on chasse le carbonate d'ammoniaque, que l'on peut au besoin recueillir en employant un appareil distillatoire; la glucine se sépare sous la forme d'un précipité pulvérulent de carbonate. Comme elle est mélangée à un peu d'alumine, il est utile de redissoudre le précipité dans le carbonate d'ammoniaque non employé en excès, qui laisse l'alumine insoluble.

Le carbonate de glucine, ainsi purifié, donne par calcination de la glucine anhydre, GlO .

Suivant Debray, un mélange de sulfate de glucine et de sulfate d'alumine dissous, étant bouilli longtemps en présence de lames de zinc, fournit un précipité de sulfate basique d'alumine insoluble, tandis qu'il reste dans la liqueur du sous-sulfate de glucine soluble et du sulfate de zinc. Le zinc est précipité par l'hydrogène sulfuré, après addition d'acétate de soude. On peut alors faire cristalliser le sulfate de glucine. Il est toujours très facile d'obtenir un semblable mélange de sulfates d'alumine et de glucine dissous, en précipitant par l'ammoniaque la liqueur contenant les nitrates formés par le traitement à l'acide nitrique du produit de la désagrégation de l'émeraude par la chaux, et en dissolvant les oxydes hydratés dans l'acide sulfurique. Avant de faire réagir le zinc, on a soin de neutraliser exactement la solution par l'ammoniaque et de séparer les cristaux d'alun qui peuvent se séparer par refroidissement.

La glucine, ainsi obtenue, se présente sous la forme d'une poudre blanche, insoluble dans l'eau et très légère, infusible au chalumeau oxyhydrique, mais se volatilisant à la manière de l'oxyde de zinc ou de magnésium. Elle ne durcit pas par la calcination, mais devient moins soluble dans les acides. Elle se dissout dans la potasse caustique et le carbonate de potasse fondus.

La glucine cristallise en prismes hexagonaux et peut être obtenue sous cette forme en décomposant par la chaleur le sulfate de glucinium, en présence du sulfate de potasse, ou en exposant pendant longtemps à une température élevée une solution de glucine dans l'acide borique fondu.

L'hydrate de glucine se prépare en précipitant un sel de glucine par l'ammoniaque, qui sépare le produit sous la forme de flocons gélatineux, même en présence du sel ammoniac.

Il ressemble beaucoup à la gelée d'alumine; desséché à l'air, il absorbe l'acide carbonique. Il est soluble dans le carbonate d'ammoniaque, soluble dans la potasse caustique, solution d'où l'ébullition le précipite après dilution. Il se dissout également dans les carbonates alcalins, l'acide sulfureux, le bisulfite d'ammoniaque.

Caractères des sels de glucine. — Les sels de glucine sont incolores et présentent une saveur sucrée et astringente lorsqu'ils sont solubles.

L'acide chlorhydrique, l'hydrogène sulfuré en liqueur acide, ne donnent pas de précipité.

Le sulfhydrate d'ammoniaque précipite les solutions neutres des sels de glucine (hydrate de glucine).

L'ammoniaque donne également un précipité volumineux d'hydrate, insoluble dans un excès d'ammoniaque.

Le carbonate d'ammoniaque donne un précipité de carbonate de glucine, soluble dans un excès de réactif; la solution bouillie laisse déposer toute la glucine sous forme de carbonate.

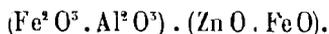
La potasse caustique et les carbonates alcalins donnent un précipité soluble dans un excès de réactif. La liqueur se trouble par l'ébullition ou par addition de sel ammoniac.

Avec le phosphate de soude on obtient un volumineux précipité de phosphate de glucine.

Le carbonate de baryte ne précipite les sels solubles de glucine qu'à l'ébullition.

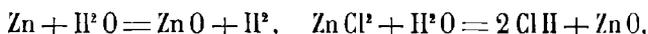
Calcinée avec du nitrate de cobalt, la glucine donne une masse grise un peu bleuâtre.

OXYDE DE ZINC, ZnO . — L'oxyde de zinc se trouve dans le règne minéral à l'état de cristaux colorés en rouge par de l'oxyde manganique (zincite). Associé à l'alumine, $Al^2O^3 \cdot ZnO$, il porte le nom de *gahnite*; avec les oxydes ferrique et manganique, il constitue la *franklinite*,



Cet oxyde, que l'on obtient à l'état amorphe et pulvérulent soit par la combustion des vapeurs de zinc (laine philosophique), soit en décomposant par la chaleur l'hydrocarbonate de zinc, peut être amené à cristallisation. Ainsi, dans la partie supérieure des fours à zinc, on trouve fréquemment des prismes hexagonaux jaunâtres, offrant par conséquent la forme de la zincite.

Si l'on chauffe l'oxyde amorphe dans un tube traversé par un courant d'hydrogène, il se dépose dans les parties plus froides du tube des cristaux assez nets et souvent volumineux de zincité. Leur production est due à une volatilisation apparente; l'hydrogène réduit une partie de l'oxyde amorphe, puis un peu plus loin les vapeurs de zinc réagissent sur l'eau formée pour reproduire de l'oxyde cristallisé et de l'hydrogène. On obtient aussi des cristaux en chauffant le zinc ou le chlorure de zinc dans un courant de vapeur d'eau :



ou enfin en chauffant fortement l'oxyde amorphe dans l'oxygène.

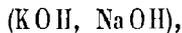
L'oxyde de zinc est infusible et fixe, indécomposable par la chaleur, blanc à froid et jaune-serin à chaud (température élevée); par refroidissement il redevient blanc.

A une température élevée il peut être réduit par l'hydrogène ou par le charbon. Le chlore, au rouge, le convertit en chlorure, avec mise en liberté d'oxygène.

L'oxyde de zinc préparé par la combustion des vapeurs du métal est fréquemment employé comme succédané de la céruse, comme matière colorante blanche (blanc de zinc). Il présente sur la céruse l'avantage d'une bien moindre toxicité et de résister à l'action des émanations sulfhydriques; mais il couvre moins.

L'*hydrate de zinc*, $\text{Zn}(\text{OH})^2$, se sépare sous la forme de flocons blancs gélatineux toutes les fois qu'on sature l'acide d'un sel de zinc soluble par un alcali caustique non employé en excès.

Ce précipité se dissout facilement dans les alcalis caustiques,



dans l'ammoniaque caustique, le carbonate d'ammoniaque et même les sels ammoniacaux.

Lorsqu'on fait plonger dans une solution ammoniacale d'oxyde de zinc une lame de zinc entourée d'un fil de laiton, on voit se déposer peu à peu des cristaux (prismes orthorhombiques) d'hydrate zincique, $\text{Zn}(\text{OH})^2$.

Une solution saturée d'oxyde de zinc dans la soude caustique conservée dans un flacon bouché dépose à la longue des octaèdres réguliers, incolores, contenant $\text{Zn O} \cdot 2 \text{H}^2\text{O}$.

On a décrit une combinaison définie et cristallisée d'oxyde de zinc et d'ammoniaque, répondant à la formule $3 \text{Zn O} \cdot 4 \text{AzH}^3 + 12 \text{H}^2\text{O}$.

Les zincates métalliques représentent des combinaisons d'oxyde de

zinc avec d'autres oxydes métalliques :



Caractères des sels de zinc. — Incolores, réaction généralement acide, saveur astringente et métallique.

Ne précipitent pas par l'acide chlorhydrique, par l'hydrogène sulfuré en solution acide, contenant un acide minéral. Si à la solution du sel de zinc on ajoute de l'acétate de soude, l'hydrogène sulfuré donne un précipité blanc de sulfure de zinc. Les sels de zinc neutres, à acides minéraux, donnent aussi un précipité blanc par l'hydrogène sulfuré; mais la précipitation s'arrête dès qu'il s'est accumulé dans le liquide une dose convenable d'acide libre.

Le sullhydrate d'ammoniaque précipite les sels de zinc sous forme de sulfure blanc, en liqueur neutre ou rendue alcaline par addition de potasse caustique ou d'ammoniaque en excès.

Potasse, soude et ammoniaque caustique. — Précipité blanc gélatineux d'hydrate, facilement soluble dans un excès de réactif. En présence d'une quantité suffisante d'un sel ammoniacal, l'ammoniaque ne précipite pas.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité soluble dans un excès de réactif.

Carbonates de potasse et de soude. — Précipité blanc d'hydrocarbonate de zinc insoluble dans un excès de réactif.

Phosphate de soude. — Précipité blanc de phosphate de zinc soluble dans les acides et dans les alcalis.

Ferrocyanure de potassium. — Précipité blanc gélatineux de ferrocyanure de zinc.

Cyanure de potassium. — Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif.

L'oxyde ou le carbonate de zinc précipités étant chauffés au rouge sombre deviennent jaunes à chaud et donnent avec le nitrate de cobalt une masse verte; sur le charbon dans la flamme de réduction on voit apparaître une auréole ou enduit blanc à froid, jaune à chaud.

OXYDES DE MANGANÈSE. — Des nombreux oxydes que donne le manganèse, les uns (acides manganique et permanganique) ont été étudiés à l'occasion des acides; d'autres, tels que le sesquioxyde Mn^2O^3 et l'oxyde intermédiaire, trouveront leur place dans l'histoire des sesquioxides et des oxydes salins. Nous ne retiendrons ici que le protoxyde MnO et le bioxyde MnO^2 .

Protoxyde de manganèse, MnO . — Obtenu par la calcination à l'abri de l'air du carbonate ou par la réduction des oxydes supérieurs

(MnO^2 , Mn^2O^4 , MnO^3) par l'hydrogène; il se présente sous la forme d'une poudre vert pâle, fusible au feu de forge en une masse verte, réductible au rouge vif par le charbon, mais non par l'hydrogène ou l'oxyde de carbone, inaltérable à l'air.

L'oxyde amorphe, chauffé au rouge vif, dans un tube, dans un courant d'hydrogène contenant un peu de gaz chlorhydrique, se convertit en cristaux octaédriques, vert-émeraude, transparents, à éclat adamantin.

La formation de ces cristaux s'explique par la production momentanée de chlorure de manganèse et de vapeur d'eau, qui réagissent l'un sur l'autre avec le concours de l'hydrogène pour reproduire de l'oxyde qui cristallise et de l'acide chlorhydrique.

L'oxyde anhydre est soluble dans l'acide chlorhydrique, sans dégagement de chlore.

L'hydrate manganoux, $Mn(OH)^2$, se précipite sous la forme d'une masse ou de flocons gélatineux blancs lorsqu'on ajoute de la potasse caustique à une solution d'un sel manganoux. Il est extrêmement altérable à l'air, au contact duquel il brunit rapidement en se changeant en hydrate manganique. L'ammoniaque, en présence d'une quantité suffisante de sel ammoniacal, ne donne pas de précipité dans les sels manganoux; mais la solution s'oxyde rapidement au contact de l'air, avec formation d'hydrate manganique brun, insoluble.

L'hydrate manganoux se dissout aisément dans les acides, en reproduisant les sels manganoux; il ne se dissout pas dans un excès de potasse.

Caractères des sels manganoux. — Possèdent une couleur rose pâle, surtout en solution; assez généralement solubles; saveur astringente, à réaction neutre.

L'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré en liqueurs acides ne les précipitent pas.

Le sulfhydrate d'ammoniaque précipite en rose, couleur de chair, en liqueurs neutres ou alcalines. Le précipité constitue du sulfure hydraté rose, devenant vert par déshydratation.

En l'absence d'un sel ammoniacal, la potasse et la soude caustique précipitent complètement les sels manganoux sous forme d'hydrate blanc, devenant rapidement brun au contact de l'air. Le précipité est insoluble dans un excès de réactif.

L'ammoniaque caustique précipite incomplètement les sels manganoux en liqueurs neutres et en l'absence d'un sel ammoniacal.

Si la solution contient, outre le sel manganoux, une quantité convenable d'un sel ammoniacal, ou si, ce qui revient au même, est elle suffisamment acide, l'ammoniaque ne donne plus de précipité, mais la liqueur brunit à l'air.

Les carbonates alcalins (CO^3K^2 , CO^3Na^2) précipitent de l'hydrocarbonate de manganèse blanc, insoluble dans un excès de réactif et inaltérable à l'air.

Phosphate de soude. — Précipité blanc; en présence du sel ammoniac et de l'ammoniaque, il se sépare à chaud des paillettes roses, brillantes, de phosphate ammoniaco-manganeux.

Cyanure jaune. — Précipité blanc-rougeâtre.

Cyanure de potassium. — Précipité rose, soluble dans un excès de cyanure, avec coloration brune.

A côté de ces caractères, les plus sensibles sont fondés sur la facilité avec laquelle on peut, dans certaines conditions, transformer les oxydes inférieurs du manganèse ou leurs sels en manganates ou en permanganates :

Une petite quantité de sel manganeux ou d'un composé quelconque contenant du manganèse, étant chauffée sur une lame de platine avec du chlorate de potasse et un fragment de potasse caustique, donne une masse fondue vert foncé contenant du manganate de potasse soluble en vert dans l'eau, puis en rouge.

Si à de l'acide nitrique, dans lequel on a délayé du bioxyde de plomb, on ajoute une petite quantité de composé manganique, le liquide, chauffé pendant quelques instants et éclairci par le repos, offrira une belle coloration rouge, due à la formation de l'acide permanganique.

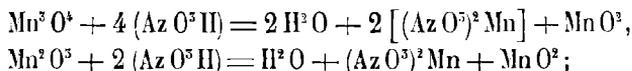
Une perle de borax, contenant de l'oxyde de manganèse, offre une coloration améthyste à froid après avoir été chauffée dans la flamme d'oxydation. La perle devient incolore par fusion prolongée dans la flamme de réduction.

Bioxyde de manganèse, MnO^2 . — Peroxyde, manganèse du commerce, pyrolusite. — Le bioxyde de manganèse naturel, connu sous le nom de *pyrolusite*, se trouve assez abondamment dans certaines localités (Thuringe, Moravie, Bohême, Westphalie) en masses cristallines fibreuses, à texture rayonnée, d'un noir de fer, à éclat demi-métallique, dans les terrains anciens. On trouve également, dans les terrains de sédiment qui sont en contact avec les premiers, une variété terreuse (à Romanèche en Saône-et-Loire et à Saint-Christophe en Cher).

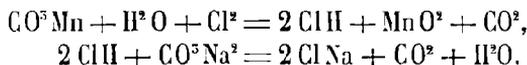
Les cristaux naturels de bioxyde dérivent d'un prisme orthorhombique; densité = 4,82. La pyrolusite est généralement accompagnée de spath fluor, d'acérodèse ou manganite ($\text{Mn}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$) dont elle paraît dériver par oxydation et déshydratation, et de psilomélane (mélange en proportions variables de manganite de baryte, $\text{MnO}^2 \cdot \text{BaO}$, de sesquioxyde de manganèse et d'autres oxydes du même métal, anhydres et hydratés).

Il se prépare anhydre : 1° par calcination au rouge très sombre du

nitrate manganoux $(\text{Az O}^3)^2 \text{Mn} = \text{Mn O}^2 + \text{Az}^2 \text{O}^4$. La masse brun foncé qui reste est humectée par de l'acide azotique et chauffée une seconde fois; 2° par calcination prolongée à 300° environ du carbonate manganoux au contact de l'air. Le résidu est traité ensuite par de l'acide chlorhydrique très dilué, pour éliminer le protoxyde qu'il renferme toujours en proportions plus ou moins grandes; 3° le sesquioxyde ou l'oxyde intermédiaire, bouillis avec de l'acide azotique, lui cèdent du protoxyde et laissent un résidu pulvérulent brun foncé de bioxyde hydraté $4 \text{Mn O}^2 \cdot \text{H}^2 \text{O}$:

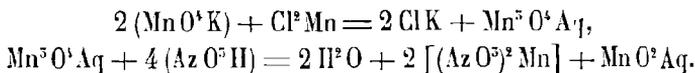


4° lorsqu'on dirige du chlore dans une solution chauffée de carbonate alcalin tenant en suspension du carbonate de manganèse précipité, il se dégage de l'acide carbonique et il se forme également du bioxyde hydraté :

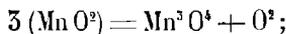


Cet hydrate contient $3 \text{Mn O}^2 \cdot 2 \text{H}^2 \text{O}$.

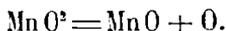
En mélangeant un sel manganoux dissous et du permanganate de potasse ou en réduisant le permanganate dissous par diverses matières organiques, on obtient aussi des précipités bruns d'hydrates de bioxyde :



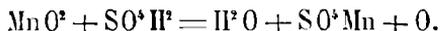
On sait que le bioxyde de manganèse chauffé au rouge perd le tiers de son oxygène et laisse de l'oxyde rouge



au rouge blanc on obtient du protoxyde

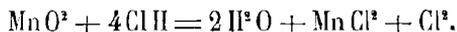


Sous l'influence de l'acide sulfurique concentré et chaud, on a



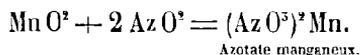
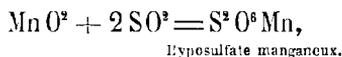
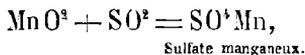
Avec l'acide chlorhydrique concentré il dégage du chlore et se dis-

sont sous forme de chlorure de manganèse :

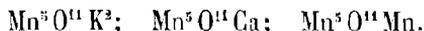


Ces réactions ont été utilisées dans la préparation de l'oxygène et dans celle du chlore.

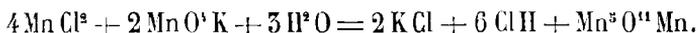
Nous rappellerons encore pour mémoire les réactions suivantes :



Le peroxyde de manganèse peut, en s'unissant à d'autres oxydes métalliques, former des sels qu'on désigne sous le nom de *manganites* et qui correspondent à un hydrate de formule $5\text{MnO}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$:



Ce dernier composé se forme par l'action du chlore sur le carbonate de manganèse humide, ou lorsqu'on verse une solution de permanganate dans une solution de chlorure manganoux, au lieu de verser le chlorure dans le permanganate, cas auquel il se sépare du bioxyde :



PROTOXYDE DE FER, OXYDE FERREUX, FeO . — Les dissolutions des sels ferreux additionnées d'un excès de potasse ou de soude caustique fournissent un précipité gélatineux, qui est tout à fait blanc au moment de son apparition, si toutefois on a eu soin de purger complètement d'air les solutions ferreuses et alcalines employées; dans le cas contraire il est blanc-verdâtre. Du reste il ne tarde pas à prendre cette teinte au contact de l'air et à devenir vert foncé et finalement jaune-rougeâtre en se changeant en hydrate d'oxyde intermédiaire, puis en hydrate de peroxyde.

L'hydrate ferreux ne peut être desséché et privé de son eau; sous l'influence de la chaleur il décompose l'eau, avec formation d'oxyde magnétique et dégagement d'hydrogène.

Debray a obtenu l'oxyde ferreux anhydre en réduisant l'oxyde ferrique au rouge au moyen du mélange à volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique résultant de la décomposition de l'acide oxalique par l'acide sulfurique concentré.

L'hydrate ferreux est soluble dans l'ammoniaque, surtout en présence d'un sel ammoniacal ; la solution absorbe l'oxygène de l'air en déposant de l'oxyde magnétique hydraté.

Caractères des sels ferreux. — Assez généralement solubles, colorés en vert émeraude en solutions aqueuses ou à l'état d'hydrates, incolores à l'état anhydre ; saveur astringente, désagréable.

Ne précipitent ni par l'acide chlorhydrique, ni par l'hydrogène sulfuré en solutions acides.

Précipitent en noir par le sulfhydrate d'ammoniaque en présence de l'ammoniaque et du chlorhydrate d'ammoniaque (protosulfure de fer hydraté). Le précipité se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique étendu).

La potasse et la soude caustiques donnent un précipité gélatineux blanc ou blanc-verdâtre d'hydrate ferreux, insoluble dans un excès de réactif et s'oxydant rapidement à l'air en devenant vert, puis jaune.

L'ammoniaque ne précipite les sels ferreux qu'incomplètement, et pas du tout si la liqueur est assez fortement acide, ce qui donne lieu à la production préalable d'un sel ammoniacal, ou si elle contient déjà un sel ammoniacal. Le liquide s'oxyde à l'air en donnant un dépôt vert, devenant jaune plus tard.

Les carbonates alcalins donnent un précipité blanc, gélatineux, très altérable à l'air à la manière de l'hydrate, formé de carbonate ferreux hydraté.

Le cyanure jaune précipite les sels ferreux en blanc (ferrocyanure ferreux) ; le précipité en s'oxydant devient bleu foncé à l'air ou sous l'influence de l'eau de chlore, de l'acide nitrique (bleu de Prusse ou ferrocyanure ferrique).

Le cyanure rouge donne avec les sels ferreux un précipité bleu foncé (ferricyanure ferreux, bleu de Turnbull).

Les solutions ferreuses absorbent le bioxyde d'azote en se colorant en brun foncé.

Les sels ferreux agissent comme réducteurs ; ils précipitent notamment l'or d'une solution de chlorure d'or.

PROTOXYDE DE NICKEL, NiO. — L'oxyde anhydre se prépare facilement à l'état amorphe, sous la forme d'une poudre jaune-verdâtre pâle, par la calcination au rouge du sulfate de nickel dans un creuset de platine, tant qu'il se dégage de l'acide sulfureux mélangé d'anhydride sulfurique. Cet oxyde, calciné au rouge blanc, perd un peu de son poids, il s'agglomère et prend une teinte verte plus franche et plus foncée. En chauffant au rouge le sulfate de nickel avec du sulfate de potasse, l'oxyde formé se dissout momentanément dans ce dernier et prend la forme cristalline.

Il est fixe et infusible, assez facilement réductible par le charbon et par l'hydrogène (au-dessous du rouge); mais, à moins d'une calcination très longtemps prolongée du nickel dans l'hydrogène, on n'arrive pas à éliminer les dernières traces d'oxygène.

L'hydrate de nickel, Ni(OH)_2 , se précipite sous la forme de flocons vert-pomme, gélatineux, lorsqu'on ajoute un excès de potasse caustique à une solution de sulfate de nickel ou de tout autre sel soluble. Il ne se déshydrate pas par simple ébullition avec l'eau.

L'hydrate de nickel se dissout aisément dans les acides; avec l'ammoniaque il se dissout, en donnant une liqueur colorée en bleu, qui par l'ébullition laisse déposer de l'hydrate cristallin.

Caractères des sels de nickel. — Les sels de nickel sont verts en solution ou à l'état hydraté, jaune clair à l'état anhydre; beaucoup d'entre eux sont solubles dans l'eau; réaction acide ou neutre; saveur d'abord douceâtre, puis âcre et métallique.

Ils ne précipitent pas par l'acide chlorhydrique, ni par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide.

Le sulfhydrate d'ammoniaque en liqueur neutre ou ammoniacale contenant du sel ammoniac précipite les sels de nickel en noir. Le précipité est sensiblement soluble dans un excès de sulfhydrate d'ammoniaque en donnant à la liqueur filtrée une teinte brune caractéristique, qui disparaît après neutralisation par un léger excès d'acide. Le sulfure de nickel hydraté obtenu par le sulfhydrate d'ammoniaque n'est pas attaqué par l'acide acétique ni par l'acide chlorhydrique étendu et chaud (distinction d'avec le fer).

Avec la potasse et la soude caustiques les sels de nickel donnent des précipités gélatineux vert-pomme d'hydrate Ni(OH)_2 , insolubles dans un excès de réactif.

Avec les carbonates alcalins (potasse et soude) on a un précipité verdâtre clair de carbonate également insoluble dans un excès de réactif.

L'ammoniaque donne un précipité vert, soluble en bleu dans un excès de réactif.

Le carbonate d'ammoniaque précipite en vert; le précipité se dissout dans un excès de réactif.

Le carbonate de baryte précipite complètement à chaud l'oxyde de nickel dissous à la faveur d'un acide.

Le prussiate jaune donne un précipité verdâtre de ferrocyanure de nickel.

Le cyanure de potassium précipite en blanc; le précipité se dissout dans un excès de cyanure de potassium; la liqueur incolore est représentée en blanc par l'acide chlorhydrique.

Avec le borax dans la flamme oxydante on a une perle rouge-hya-

cinthe à chaud, jaune à froid; dans la flamme de réduction la perle devient grise.

OXYDE DE COBALT, CoO . — Le protoxyde de cobalt s'obtient à l'état amorphe lorsqu'on calcine fortement au rouge vif presque blanc, dans une atmosphère d'azote, le produit résultant de la décomposition du nitrate de cobalt par la chaleur. Il se présente alors sous la forme d'une masse brun-rougâtre foncé, contenant exactement 60 de cobalt pour 16 d'oxygène. Il est infusible et fixe, insoluble dans l'eau et peut être obtenu sous forme de cristaux (octaèdres microscopiques) noirs et brillants, en décomposant par la chaleur le chlorure roséocobaltique et en lavant le résidu.

L'oxyde de cobalt obtenu par oxydation directe du cobalt divisé ou par la décomposition du nitrate par la chaleur retient énergiquement un excès d'oxygène, qu'on ne lui enlève que par une calcination à température très élevée. Il se laisse réduire à chaud par le charbon et par l'hydrogène.

L'hydrate de cobalt, Co(OH)_2 , forme, lorsqu'il est sec, une poudre rose-rougâtre. On l'obtient en précipitant par un excès de potasse caustique une solution d'un sel de cobalt.

Caractères des sels de cobalt. — Assez généralement solubles; couleur rose en solution ou à l'état hydraté, bleue à l'état anhydre.

Ils ne précipitent ni par l'acide chlorhydrique, ni par l'acide sulfhydrique en solutions acides.

Le sulfhydrate d'ammoniaque donne dans les solutions neutres des sels de cobalt ou dans ces solutions additionnées d'ammoniaque et de sel ammoniac un précipité noir, insoluble dans un excès de sulfhydrate et qui n'est dissous ni par l'acide acétique, ni par l'acide chlorhydrique étendu et chaud.

La potasse et la soude caustiques donnent un précipité de sous-sel bleu, qui par un excès devient rose-rougâtre en se convertissant en hydrate insoluble dans cet excès.

L'ammoniaque précipite incomplètement les sels de cobalt neutre et le précipité se redissout dans un excès d'ammoniaque. Si la liqueur est fortement acide ou renferme un sel ammoniacal, l'ammoniaque ne donne aucun dépôt. La solution ammoniacale brunit fortement au contact de l'air, en absorbant de l'oxygène.

Les carbonates alcalins précipitent du carbonate de cobalt rose pâle.

Le carbonate d'ammoniaque donne un précipité soluble dans un excès.

Le cyanure jaune donne un précipité vert.

Avec le cyanure de potassium le précipité formé d'abord se dissout

dans un excès et le liquide bouilli quelque temps à l'air ne se trouble plus par l'acide chlorhydrique (distinction d'avec le nickel).

Les sels de cobalt donnent avec le borax dans la flamme d'oxydation une perle bleue caractéristique.

OXYDE DE CADMIUM, CdO. — Poudre brune ou jaune-brun, insoluble dans l'eau, d'une densité égale à 6,95, très facilement réductible par le charbon et l'hydrogène, ce qui distingue cet oxyde de celui de zinc, qui ne se laisse attaquer qu'à une très haute température par l'hydrogène, et permet de séparer facilement les deux métaux.

On le prépare facilement soit par combustion du métal chauffé dans l'oxygène, soit en calcinant le carbonate ou le nitrate de cadmium.

L'hydrate de cadmium se précipite sous la forme de flocons blancs gélatineux lorsqu'on traite à chaud une solution d'un sel de cadmium par un grand excès de potasse caustique. Il est bon de verser la solution cadmique dans la potasse chaude, afin qu'il y ait toujours, au moment de la réaction, un excès d'alcali caustique. Malgré ces précautions, l'hydrate $\text{Cd}(\text{OH})_2$ peut retenir de petites quantités de l'acide avec lequel il était combiné. Avec le sulfate de cadmium, on retrouve de l'acide sulfurique; avec le chlorure de cadmium, l'oxyde hydraté retient du chlore.

L'hydrate de cadmium perd facilement son eau en se changeant en oxyde anhydre brun, $\text{Cd}(\text{OH})_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CdO}$. Il attire l'acide carbonique de l'air.

Caractères des sels de cadmium. — Assez généralement solubles, incolores, cristallisant facilement, de saveur métallique désagréable.

L'acide chlorhydrique ne les précipite pas.

L'hydrogène sulfuré en liqueur acide donne un beau précipité jaune de sulfure. Cependant, si la liqueur contient un trop grand excès d'acide chlorhydrique, il ne se forme pas de précipité, ou bien la précipitation est incomplète, le sulfure de cadmium étant soluble dans une eau chargée d'une certaine dose d'acide chlorhydrique.

Le précipité de sulfure de cadmium est insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et dans les sulfures alcalins.

Une solution neutre de sel de cadmium précipite donc par le sulfhydrate d'ammoniaque, même en présence de l'ammoniaque et du chlorhydrate d'ammoniaque.

Les alcalis caustiques, potasse et soude, donnent dans les sels solubles de cadmium un précipité blanc, gélatineux, d'hydrate d'oxyde, insoluble dans un excès de réactif.

L'ammoniaque donne un précipité blanc, qui se dissout très facilement dans un excès de réactif.

Les carbonates alcalins ainsi que celui d'ammoniaque précipitent

en blanc du carbonate de cadmium, insoluble dans un excès de réactif.

Le phosphate de soude et l'oxalate d'ammoniaque donnent des précipités de phosphate ou d'oxalate de cadmium.

Le cyanure jaune donne un précipité blanc-jaunâtre de ferrocyanure de cadmium.

Tous ces précipités sont solubles dans les acides minéraux.

Le cyanure de potassium donne un précipité blanc, soluble dans un excès de réactif, avec formation de cyanure double de cadmium et de potassium. La liqueur incolore ainsi obtenue précipite en jaune par l'hydrogène sulfuré.

Les sels de cadmium, mélangés avec du carbonate de soude sec et chauffés sur du charbon dans la flamme réductrice du chalumeau, fournissent une auréole brune d'oxyde de cadmium.

Avec le borax on obtient une perle jaune à chaud et incolore à froid, dans la flamme oxydante.

OXYDE CUIVRIQUE, CuO . — Se trouve dans la nature en masses terreuses ou pulvérulentes, gris de fer, à éclat demi-métallique, plus rarement en cristaux (lamelles hexagonales ou cubo-octaèdres pseudomorphiques). Il est abondant dans les mines du lac Supérieur et à Duckton-Mine (Tennessee); se trouve aussi dans la lave du Vésuve.

On a donné le nom de *mélaconite* à l'oxyde cuivrique naturel.

L'oxyde cuivrique anhydre se prépare facilement soit en grillant la tournure de cuivre au rouge au contact de l'air ou de l'oxygène, soit en décomposant par la chaleur au rouge un sel de cuivre dont l'acide est volatil ou décomposable en produits volatils : azotate, carbonate et même sulfate.

Lorsqu'on prépare l'oxyde cuivrique par grillage, il est nécessaire de détacher par battage l'oxyde des battitures qui se forme à la surface de la tournure et de le soumettre à nouveau à un grillage prolongé au rouge sombre, après l'avoir pulvérisé, afin de convertir en bioxyde le protoxyde Cu_2O qu'il renferme toujours au début.

L'oxyde direct est plus compacte que l'oxyde du nitrate; ce dernier se présente sous la forme d'une poudre noire, très divisée et hygroscopique.

Malgré une calcination prolongée dans l'oxygène, au rouge sombre, l'oxyde du nitrate retient de petites quantités d'azote. Sa perte à la réduction par l'hydrogène est un peu plus grande que celle qui correspondrait à l'oxygène de l'eau formée, ce qui ne peut s'expliquer que par un départ d'azote; aussi l'équivalent de l'oxygène déterminé par la méthode de Dumas est-il toujours un peu plus fort lorsqu'on fait usage d'oxyde du nitrate que celui obtenu en employant l'oxyde direct.

L'oxyde cuivrique est noir ou rouge-brun foncé, insoluble dans l'eau, d'une densité variant de 5,95 à 6,25.

Chauffé au rouge vif, il fond en dégageant brusquement de l'oxygène; le produit se solidifie en une masse formée de cristaux prismatiques allongés, constituant un oxyde inférieur qui, par une calcination prolongée dans un courant d'azote, peut être transformé entièrement en oxydure Cu^2O .

Lorsqu'on le maintient pendant quelque temps au rouge naissant en présence de 4 à 5 fois son poids de potasse caustique fondu, dans un creuset en argent, il se transforme en tétraèdres réguliers.

On l'a trouvé à Freyberg, dans les cavités d'un four, en cristaux appartenant au type orthorhombique.

L'oxyde cuivrique est facilement réductible par le charbon, l'hydrogène et l'oxyde de carbone : le cuivre est mis en liberté. Le soufre le réduit également à chaud, avec formation de sulfure de cuivre et d'acide sulfureux, $2(\text{CuO}) + \text{S}^2 = \text{SCu}^2 + \text{SO}^2$.

Hydrate cuivrique, $\text{Cu}(\text{OH})^2 + x\text{Aq}$. — Cet hydrate se précipite sous la forme de flocons gélatineux, de couleur bleu clair, lorsqu'on décompose, à froid, une solution de sel cuivrique par un excès de potasse caustique. Il est peu stable; il suffit, en effet, de chauffer vers 100° le liquide au sein duquel il s'est formé pour le déshydrater; la gelée bleue se convertit rapidement en un précipité pulvérulent, brun foncé, plus dense et moins volumineux, d'oxyde anhydre. L'oxyde anhydre préparé par cette voie retient cependant un peu d'eau, qu'on ne peut lui enlever que par calcination à une température assez élevée (440°).

L'hydrate cuivrique se dissout dans l'ammoniaque caustique.

Caractères des sels cuivrriques. — Assez généralement solubles, de couleur bleue ou verte en solution ou à l'état d'hydrates, incolores ou à peu près à l'état anhydre; saveur métallique désagréable, vénéneux.

Ne précipitent pas par l'acide chlorhydrique.

Précipitent en noir par l'hydrogène sulfuré, en liqueur acide.

Le précipité est insoluble dans les sulfures alcalins, un peu soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, insoluble dans les acides minéraux étendus, à l'exception de l'acide azotique chaud qui le convertit en nitrate et en sulfate de cuivre avec mise en liberté de soufre. Lavé avec de l'eau acide, le sulfure de cuivre précipité s'oxyde lentement et se change en sulfate soluble.

La potasse et la soude caustiques donnent un précipité bleu clair, gélatineux, insoluble dans un excès de réactif, se déshydratant et devenant noir lorsqu'on le chauffe vers 100° dans le liquide où il s'est formé.

L'ammoniaque caustique précipite d'abord un sous-sel bleu-verdâtre qui se redissout dans un excès d'ammoniaque avec formation d'un composé ammoniaco-cuivrique.

Les carbonates alcalins donnent des précipités blanc-verdâtre d'hydrocarbonate de cuivre, insolubles dans un excès de réactif et qui noircissent également par l'ébullition, en se déshydratant.

Le carbonate d'ammoniaque donne un précipité qui est soluble en bleu foncé dans un excès de réactif.

A l'ébullition, le carbonate de baryte précipite entièrement avec effervescence les sels cuivriques, à l'état d'oxyde noir.

Le cyanure de potassium donne un précipité jaune, soluble dans un excès de réactif. La solution incolore ainsi obtenue ne précipite plus par l'hydrogène sulfuré. Si à une solution ammoniacale bleue de sel de cuivre on ajoute du cyanure de potassium, le liquide se décolore entièrement et ne précipite pas par l'hydrogène sulfuré.

Le cyanure jaune donne un précipité rougeâtre de ferrocyanure cuivrique. Avec une solution cuivrique très diluée on constate encore une coloration rouge très marquée.

Une lame de fer bien décapée précipite le cuivre d'une solution cuivrique; le cuivre mis en liberté adhère à la surface de la lame, qu'il colore en jaune rougeâtre.

Les sels cuivriques chauffés en solutions tartriques avec de la soude ou de la potasse caustique et du glucose donnent un dépôt floconneux rouge ou jaune d'hydrate cuivreux.

La présence de l'acide tartrique ou d'un tartrate empêche la précipitation de l'hydrate cuivrique par les alcalis; la liqueur prend la teinte bleu foncé des solutions ammoniacales.

Les sels de cuivre chauffés avec du carbonate de soude sec sur du charbon, dans la flamme de réduction, donnent des globules de cuivre métallique.

Avec le borax ou le sel de phosphore on obtient des perles vertes à chaud et bleu pâle à froid dans la flamme d'oxydation, qui deviennent rouges et opaques dans la flamme de réduction.

Humectés sur le fil de platine avec de l'acide chlorhydrique, les sels de cuivre colorent la flamme d'un bec Bunsen en bleu verdâtre.

OXYDE MERCURIQUE, HgO . — L'oxyde mercurique peut être obtenu sous deux formes distinctes, différant l'une de l'autre par la couleur et par certains caractères chimiques :

1° L'oxyde mercurique rouge, formé par oxydation directe du mercure au contact de l'air, à une température voisine du point d'ébullition du métal (précipité *per se*), ou par calcination à une température relativement modérée de l'azotate de mercure.

L'oxyde du nitrate constitue une poudre rouge-brique, grenue et cristalline, dont la teinte devient plus foncée à chaud. Les cristaux sont des tables rhomboïdales; densité = 11,29.

2° L'oxyde mercurique jaune s'obtient en précipitant par un excès de potasse caustique une solution d'un sel mercurique (bichlorure, nitrate); il reste jaune après dessiccation et même après une calcination à une température comprise entre 300° et 400°.

Voici les réactions chimiques distinctes qui semblent établir que les deux oxydes ne diffèrent pas seulement par leur état physique et leur cohésion ou état d'agrégation :

L'acide oxalique se combine à froid et immédiatement à l'oxyde jaune, en donnant de l'oxalate mercurique; l'oxyde rouge pulvérisé n'est pas attaqué par cet agent, même à l'ébullition.

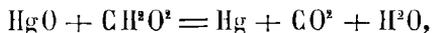
Une solution alcoolique de bichlorure de mercure transforme immédiatement à froid l'oxyde jaune en oxychlorure noir, tandis que l'oxyde rouge ne fournit le même produit qu'après une ébullition prolongée.

L'oxyde rouge donne avec le sublimé en solution aqueuse et chaude des prismes rhomboïdaux obliques, blanc-jaunâtre, ayant pour formule $\text{HgO} \cdot 2(\text{HgCl}^2)$, ainsi qu'un oxychlorure noir, $2\text{HgO} \cdot \text{HgCl}^2$.

Dans les mêmes conditions, l'oxyde jaune fournit, outre l'oxychlorure noir précédent, un autre oxychlorure de formule $6\text{HgO} \cdot \text{HgCl}^2$.

Le chlore sec réagit énergiquement sur l'oxyde jaune, même préalablement calciné entre 300° et 400°, en fournissant de l'acide hypochloreux anhydre; l'oxyde rouge est moins aisément entamé.

Certains faits sembleraient indiquer que dans l'oxyde jaune le rapport entre le mercure et l'oxygène est un peu plus fort que dans l'oxyde rouge. Ainsi, en dosant l'acide carbonique formé par l'attaque de poids égaux des deux oxydes par l'acide formique en excès, on trouve toujours un peu plus d'acide carbonique dans l'essai fait avec l'oxyde rouge du nitrate que dans celui où l'on a employé l'oxyde jaune,



ce qui semble indiquer une différence dans la quantité d'oxygène en faveur de l'oxyde rouge.

Chauffé au-dessus de 400°, l'oxyde mercurique se décompose en oxygène et mercure, $\text{HgO} = \text{Hg} + \text{O}$; le mercure distillant, il ne reste rien dans la cornue où l'on a opéré la calcination, si toutefois l'oxyde est pur.

L'eau dissout des traces d'oxyde mercurique, $\frac{1}{200000}$, en prenant une saveur métallique.

L'oxyde mercurique constitue un véritable oxydant, à cause de la facilité avec laquelle il cède son oxygène et se réduit, même en suspension dans l'eau, à l'état de mercure. La réaction, formulée plus haut, qu'il exerce sur l'acide formique en fournit un exemple. Le chlorure stanneux et l'acide sulfureux le réduisent également.

C'est une base assez énergique; il déplace beaucoup d'oxydes, oxydes manganoux, ferreux, ferrique, cuivrique, de leurs combinaisons avec l'acide chlorhydrique, mais non de leurs combinaisons avec les oxyacides. Ce résultat est une conséquence du dégagement de chaleur très marqué qui accompagne la combinaison du chlore et du mercure. On a signalé l'existence d'un assez grand nombre d'oxychlorures, dont voici les formules : $\text{HgO} \cdot 2\text{HgCl}^2$; $2\text{HgO} \cdot \text{HgCl}^2$; $5\text{HgO} \cdot \text{HgCl}^2$; $4\text{HgO} \cdot \text{HgCl}^2$; $5\text{HgO} \cdot \text{HgCl}^2$; $6\text{HgO} \cdot \text{HgCl}^2$. Les uns sont blanc-jau-nâtre; les autres bruns, noirs ou rouge-brique.

Ils prennent naissance soit par l'action des oxydes rouge et jaune sur des solutions aqueuses chaudes de bichlorure de mercure, soit en précipitant une solution de bichlorure par une dose insuffisante d'alcali.

Caractères des sels mercuriques. — Incolores, les uns solubles, les autres insolubles, vénéneux et de saveur métallique.

Certains sels mercuriques solubles sont décomposables par l'eau en excès en sel acide qui se dissout et en sel basique qui se précipite (sulfate, nitrate).

L'acide chlorhydrique ne donne pas de précipité.

L'hydrogène sulfuré en liqueur acide donne un précipité jaune d'a-bord, puis noir lorsqu'il y a excès d'hydrogène sulfuré.

Le précipité jaune est un oxysulfure que l'excès de réactif convertit en sulfure noir. Celui-ci est insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, ainsi que dans l'acide azotique pur, même bouillant.

Le sulfhydrate d'ammoniaque précipite en noir les sels mercuriques.

Avec la potasse et la soude caustique on a un précipité jaune d'oxyde insoluble dans un excès de réactif.

Le carbonate de potasse et de soude donne un précipité rouge de carbonate mercurique.

Le carbonate de baryte précipite entièrement à froid l'oxyde mercurique, sous forme de carbonate.

L'ammoniaque donne un précipité blanc, soluble dans les sels ammoniacaux et dans un grand excès d'ammoniaque; il est formé par une combinaison amido-mercurique.

Le carbonate d'ammoniaque précipite en blanc.

Le phosphate de soude précipite en blanc.

L'iodure de potassium donne un précipité rouge d'iodure mercurique, soluble dans un excès d'iodure alcalin et dans un excès de sel mercurique.

Le ferrocyanure de potassium précipite en blanc du ferrocyanure de mercure.

Un sel mercurique solide mélangé à du carbonate de soude sec et chauffé dans un tube fermé donne naissance à un sublimé de gout-

telettes métalliques qui se condensent contre les parties froides du tube.

OXYDE DE PLOMB, PbO. — Litharge, massicot.

L'oxyde de plomb anhydre est solide, jaune clair; il fond au-dessous du rouge, en prenant une couleur plus foncée. La litharge fondue se solidifie par refroidissement en une masse cristalline, composée de lames micacées (octaèdres à base rhombe). Par le refroidissement d'une solution saturée à chaud d'oxyde de plomb dans une lessive de potasse ou de soude caustique, celui-ci se dépose sous la forme de petits dodécaèdres rhomboïdaux blancs et translucides.

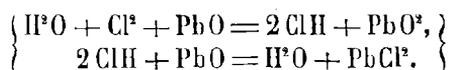
En se solidifiant, il augmente de volume et, s'il a été maintenu fondu pendant quelque temps au contact de l'air, il roche, en dégageant de l'oxygène absorbé à l'état de fusion, à la manière de l'argent métallique. Il se volatilise au rouge blanc. Densité = 9,50 après fusion. L'eau en dissout de petites quantités ($\frac{1}{7000}$), en devenant alcaline.

La présence des sulfates, phosphates et carbonates alcalins empêche cette solution, qui est au contraire favorisée par celle des sels ammoniacaux.

Le charbon, l'hydrogène, le cyanure de potassium réduisent facilement à chaud l'oxyde de plomb à l'état de plomb métallique. Le chlore sec dégage de l'oxygène et forme du chlorure de plomb lorsqu'on le dirige sur l'oxyde chauffé; en présence de l'eau et à froid il se forme du bioxyde de plomb,



ou plutôt



La vapeur d'eau le réduit au rouge blanc; ce fait s'explique par l'action réductrice de l'hydrogène libre provenant de la dissociation de l'eau.

L'oxyde de plomb joue le rôle de base puissante; il est aussi susceptible de s'unir aux alcalis et aux hydrates alcalino-terreux pour former des plombites ou sels dans lesquels il joue le rôle d'acide faible.

On prépare l'oxyde de plomb anhydre par oxydation directe du plomb au contact de l'air. L'attaque commence à une température inférieure au rouge. Dans ces conditions, l'oxyde formé est pulvérulent et porte le nom de *massicot*.

Au rouge la combustion du métal est plus active; l'oxyde fond et s'écoule à mesure, en laissant la surface du métal exposée à l'action de l'air. Le produit ainsi obtenu porte le nom de *litharge*. La litharge

s'obtient industriellement, notamment dans la coupellation des plombs argentifères; elle renferme toujours une certaine quantité de silice.

Enfin, on prépare l'oxyde anhydre par la calcination du carbonate, du nitrate de plomb ou de l'hydrate de plomb. Ce dernier, bouilli avec une solution concentrée de potasse caustique insuffisante pour le dissoudre, se convertit en oxyde anhydre cristallin.

L'*hydrate de plomb*, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, s'obtient en précipitant une solution de sel de plomb (acétate ou nitrate) par une quantité équivalente de potasse ou de soude caustiques ou par un excès d'ammoniaque (nitrate). Il se présente sous la forme d'un précipité blanc, volumineux, composé d'aiguilles prismatiques.

Il se dissout facilement dans un excès d'alcali fixe.

Le plomb spongieux obtenu par l'électrolyse d'une solution étendue d'un sel de plomb s'oxyde rapidement à l'air, en se changeant en hydrate cristallin.

L'hydrate de plomb absorbe le gaz ammoniac en donnant deux combinaisons, $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{AzH}^3$ et $8 \text{PbO} \cdot 2 \text{AzH}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$.

Caractères des sels de plomb. — Les uns sont solubles, les autres insolubles (carbonate, phosphates, sulfate). Saveur sucrée d'abord, puis métallique et désagréable, vénéneux.

Les sels solubles de plomb en solutions qui ne sont pas trop étendues donnent avec l'acide chlorhydrique un précipité blanc, d'apparence caillottée de chlorure de plomb, qui se dissout entièrement par addition de beaucoup d'eau.

En solutions acides ils précipitent en noir par l'hydrogène sulfuré; la présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique empêche la séparation et la formation du sulfure de plomb.

Le précipité par l'hydrogène sulfuré est insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque; l'acide azotique bouillant et étendu le convertit en sulfate de plomb insoluble, soufre et nitrate de plomb.

Le sulfhydrate d'ammoniaque précipite en noir les sels de plomb (sulfure).

La potasse et la soude caustique donnent un précipité blanc volumineux, soluble dans un excès de réactif. Cette solution donne par l'hydrogène sulfuré un précipité noir.

L'ammoniaque donne un précipité blanc d'hydrate ou de sel basique insoluble dans un excès de réactif.

Les carbonates alcalins et celui d'ammoniaque donnent un précipité blanc de carbonate hydraté insoluble dans un excès de réactif.

Le phosphate de soude donne un précipité blanc de phosphate.

Le prussiate jaune précipite les sels de plomb en blanc (ferrocyanure de plomb).

Le cyanure de potassium précipite les sels de plomb en blanc.

L'acide sulfurique et les sulfates solubles donnent un précipité blanc de sulfate de plomb, qui n'est soluble que dans 22 800 parties d'eau et tout à fait insoluble dans l'eau alcoolisée. Certains sels (chlorhydrate d'ammoniaque, tartrate d'ammoniaque) redissolvent le précipité de sulfate de plomb ou empêchent sa formation.

Le chromate de potasse fournit un précipité jaune de chromate de plomb soluble dans la potasse.

Une lame de zinc plongée dans un sel de plomb dissous se recouvre de lamelles brillantes de plomb métallique.

Les sels de plomb solides mélangés à du carbonate de soude sec et chauffés sur du charbon dans la flamme réductrice du chalumeau donnent des globules de plomb métallique et une auréole jaune.

PROTOXYDE D'ÉTAIN, OXYDE STANNEUX, SnO . — On a signalé l'existence de plusieurs modifications d'oxyde stanneux anhydre, différant surtout par leur nuance.

Lorsqu'on évapore dans le vide une solution d'hydrate stanneux dans la potasse caustique, elle dépose des cristaux du système régulier, noirs, durs et brillants, d'une densité égale à 6,4. Ces cristaux, chauffés à l'abri de l'air, se dilatent et se convertissent en lamelles douces au toucher, que l'on obtient aussi par ébullition de l'hydrate stanneux avec un excès d'ammoniaque et dont la couleur est brun-olive.

La modification rouge se prépare, d'après Fremy, en précipitant une solution de sel d'étain par un excès d'ammoniaque et en faisant bouillir la liqueur avec le précipité, enfin en desséchant à une douce chaleur le résidu en présence du sel ammoniac qui a pris naissance. L'oxyde rouge frotté avec un corps dur se change en oxyde brun-olive.

Une dissolution d'hydrate stanneux dans l'acide acétique (densité 1,6) dépose des grains cristallins d'oxyde rouge lorsqu'on la maintient à 50°.

L'oxyde stanneux est insoluble dans l'eau et dans les lessives caustiques étendues, soluble dans les acides. Chauffé au contact de l'air, il prend feu et brûle comme de l'amadou en passant à l'état d'acide stannique.

L'hydrate stanneux, Sn(OH)_2 , résulte de la précipitation d'une solution d'étain (Sn Cl_2) par un excès d'ammoniaque ou par le carbonate de soude ou d'ammoniaque. Il est blanc, se déshydrate facilement sous l'influence de la chaleur, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis caustiques et dans les acides. La liqueur obtenue avec la potasse étant chauffée laisse précipiter de l'oxyde stanneux anhydre; par une évaporation rapide on provoque la précipitation d'étain métallique, avec for-

mation de stannate :



Caractères des sels de protoxyde d'étain. — Incolores, saveur désagréable, métallique. Le plus important est le protochlorure. Ne précipitent pas par l'acide chlorhydrique; au contraire, ce réactif dissout le précipité de sel basique qui se forme souvent par l'action de l'eau en excès.

L'hydrogène sulfuré précipite en brun les solutions stanneuses, en liqueur acide. Le précipité est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud et soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et les sulfures alcalins lorsque ces agents sont polysulfurés. La solution, en effet, est précédée d'une transformation du protosulfure SnS en bisulfure qui joue le rôle d'un sulfacide.

Les sulfhydrates d'ammoniaque, de potasse et de soude précipitent les sels d'étain en noir; le précipité se dissout dans un excès de réactif lorsque celui-ci contient des polysulfures.

La potasse et la soude caustiques donnent un précipité d'hydrate stanneux soluble dans un excès de réactif.

L'ammoniaque, le carbonate d'ammoniaque, les carbonates alcalins précipitent de l'hydrate stanneux insoluble dans un excès de réactif.

Des caractères analytiques très nets sont fondés sur le pouvoir réducteur des solutions stanneuses, surtout des solutions chlorhydriques de sel d'étain.

Ainsi le chlorure mercurique est successivement transformé en calomel blanc insoluble, puis en mercure métallique.

Les sels ferriques et cuivriques sont ramenés à l'état de sels ferreux et cuivreux. Le chlorure d'or donne immédiatement un dépôt d'or métallique.

Une lame de zinc plongée dans une solution stanneuse se couvre de cristaux d'étain métallique.

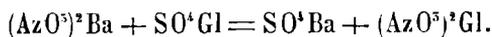
Les sels stanneux solides mélangés à du carbonate de soude sec et chauffés sur un charbon, dans la flamme réductrice du chalumeau, donnent des globules d'étain métallique, sans formation d'auréole.

AZOTATES DES MÉTAUX BIATOMIQUES.

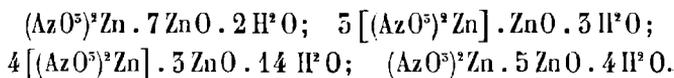
Azotate de glucinium. — Sel très soluble, déliquescent, soluble dans l'alcool; cristallise difficilement avec 3 molécules d'eau, $(\text{AzO}^3)^2\text{Gl} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, par évaporation lente de ses solutions au-dessus de l'acide sulfurique; fond à 60° .

Chauffé pendant un certain temps à 100°, il perd de l'acide azotique, en laissant un résidu épais et transparent, soluble dans l'eau, formé par un azotate basique, $(\text{AzO}^3)^2\text{Gl} \cdot \text{GlO} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. Ce même azotate basique se forme par digestion de l'azotate neutre avec l'hydrate de glucine.

On prépare l'azotate neutre par double décomposition :



Azotate de zinc. — Sel déliquescent, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, cristallise d'une solution sirupeuse avec 6 molécules d'eau en prismes limpides, aplatis, à quatre faces, terminés par des pyramides. Il fond à 35° en un liquide bouillant à 131° et perd ainsi 5 molécules d'eau; la dernière ne peut être éliminée à une température plus élevée qu'avec une certaine quantité d'acide azotique et formation d'un sel basique, ou plutôt de divers sels basiques, dont la teneur en oxyde de zinc varie avec la température et la durée de l'action de la chaleur :



L'azotate neutre se forme soit par double décomposition, soit en dissolvant le zinc ou l'oxyde dans l'acide azotique.

Azotate de manganèse. — Sel très soluble dans l'eau et dans l'alcool, déliquescent, cristallise difficilement avec 6 molécules d'eau, en aiguilles blanc rosé. Le sel cristallisé fond à 25°,8 en un liquide qui bout à 129°,5, en se décomposant et en laissant précipiter du bioxyde brun foncé.

Il se prépare en dissolvant le carbonate manganeux par l'acide azotique, ou encore par double décomposition entre le sulfate et l'azotate de baryte.

Azotate ferreux. — Sel très soluble dans l'eau, cristallisant de ses solutions concentrées par évaporation spontanée à basse température avec 6 molécules d'eau $(\text{AzO}^3)^2\text{Fe} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$.

Il est très instable et se convertit facilement, même à l'état solide, en azotate basique de sesquioxyde. Se prépare par double décomposition.

Azotate de nickel. — Par refroidissement d'une solution très concentrée, il cristallise avec 6 molécules d'eau, $(\text{AzO}^3)^2\text{Ni} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$, en prismes monocliniques verts, qui fondent à 56°,7 en un liquide bouillant à 136°,7.

L'azotate cristallisé est soluble dans 2 parties d'eau froide, ainsi que dans l'alcool. Privé de son eau de cristallisation, il est jaune, se décom-

pose par la chaleur en donnant un sel basique insoluble et finalement du protoxyde.

On le prépare en dissolvant dans l'acide azotique soit le nickel métallique, soit le carbonate de nickel, ou aussi par double décomposition.

Azotate de cobalt. — A l'état hydraté il forme des cristaux isomorphes avec ceux de l'azotate de nickel, contenant 6 molécules d'eau; ces cristaux se forment facilement par le refroidissement d'une solution concentrée. Chauffé vers 100°, le nitrate de cobalt fond dans son eau de cristallisation. En continuant à chauffer, on élimine celle-ci; le liquide passe du violet au vert, puis dégage des vapeurs nitreuses avec formation de sesquioxyde noir, Co^2O^3 .

L'azotate de cobalt, qui sert fréquemment dans les analyses par voie sèche, se prépare comme celui de nickel: double décomposition, dissolution du métal ou du carbonate de cobalt dans l'acide azotique.

Azotate de cadmium, $(\text{AzO}^3)^2\text{Cd} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux prismatiques, solubles dans l'eau et dans l'alcool, déliquescents. Se prépare par l'action de l'acide azotique étendu sur le métal.

Azotate de cuivre. — Cristallisé à basse température, il se présente sous la forme de tables bleu clair à 6 molécules d'eau, efflorescentes; cristallisé vers 25° ou au-dessus, il forme des prismes bleu foncé à 3 molécules d'eau (selon Gerhardt à 4 molécules); ceux-ci fondent à 114°. Lorsqu'on dessèche l'azotate de cuivre cristallisé à une température de 100 à 110°, il perd de l'eau et de l'acide azotique et laisse un résidu de couleur vert pâle, constituant un azotate tribasique $(\text{AzO}^3)^2\text{Cu} \cdot 2\text{CuO} \cdot \text{H}^2\text{O}$, qu'une température voisine du rouge sombre ou de 500° environ décompose complètement, avec production d'oxyde noir.

L'azotate de cuivre est très soluble dans l'eau, déliquescent et soluble dans l'alcool.

On le prépare ordinairement en attaquant la tournure de cuivre par l'acide azotique étendu.

Azotate mercurique. — La solution du mercure métallique ou de l'oxyde mercurique dans un excès d'acide azotique, à chaud, évaporée doucement jusqu'à consistance sirupeuse, puis abandonnée sous une cloche, au-dessus de la chaux vive, fournit des cristaux volumineux et des croûtes cristallines contenant $1/2$ molécule d'eau pour 1 molécule d'azotate neutre, $(\text{AzO}^3)^2\text{Hg}$.

Ces cristaux sont déliquescents. A basse température l'azotate neutre cristallise avec 8 molécules d'eau en paillettes fusibles à 6°,6.

On a décrit divers azotates basiques, dont l'un $(\text{AzO}^3)^2\text{Hg} \cdot \text{HgO} \cdot \text{H}^2\text{O}$ s'obtient cristallisé en aiguilles lorsque, après avoir dissous à chaud de

l'oxyde de mercure jusqu'à refus dans l'acide azotique étendu de son volume d'eau, on abandonne le liquide à lui-même; les autres azotates basiques, $(\text{AzO}^3)^2\text{Hg} \cdot 2\text{HgO}$, $(\text{AzO}^3)^2\text{Hg} \cdot 5\text{HgO}$, se forment par l'action de l'eau sur l'azotate neutre ou sur l'azotate dimercurique. Ce sont des poudres insolubles, dont la couleur se rapproche d'autant plus de celle de l'oxyde mercurique que le sel est plus basique.

Azotate de plomb, $(\text{AzO}^3)^2\text{Pb}$. — Il se sépare de ses solutions aqueuses concentrées en cristaux anhydres, qui sont des octaèdres réguliers, opaques, durs et blancs, inaltérables à l'air.

A 17°,5 il se dissout dans 1,989 parties d'eau et dans 0,7 parties à 100°. Il est moins soluble dans l'eau chargée d'acide azotique.

L'alcool concentré ne le dissout pas; l'alcool étendu en dissout un peu (5,8 pour 100 à 8° pour un alcool de densité 0,939).

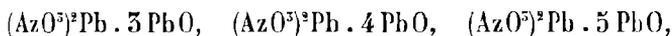
L'azotate neutre se prépare en dissolvant le plomb dans un excès d'acide azotique dilué.

Bouilli en solution avec son poids d'oxyde de plomb, il dissout ce dernier et se change en sous-azotate $(\text{AzO}^3)^2\text{Pb} \cdot \text{PbO} \cdot \text{H}^2\text{O}$, qui se sépare par refroidissement en lamelles et en aiguilles nacrées.

Un léger excès d'ammoniaque ajouté à une solution de nitrate de plomb donne un précipité blanc, peu soluble, d'un sel tribasique

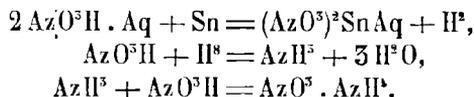


On a encore signalé les azotates basiques suivants :



résultant de l'action d'un excès d'ammoniaque sur l'azotate neutre.

Azotate stanneux. — Ce sel peut être obtenu en solution en traitant à froid l'hydrate stanneux par l'acide azotique étendu ou l'étain métallique par le même réactif; dans ce dernier cas, le métal se dissout sans dégagement de gaz, avec production simultanée d'azotate stanneux et d'azotate d'ammoniaque. On a



Les solutions d'azotate stanneux se décomposent lorsqu'on les chauffe avec dépôt d'acide métastannique.

SULFATES DES MÉTAUX BIATOMIQUES.

Sulfate de glucine. — Le sel neutre cristallise avec 4 molécules d'eau, $\text{SO}^4\text{Gl} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$, en octaèdres droits à base carrée, lorsque, après avoir dissous le carbonate de glucine dans l'acide sulfurique étendu maintenu en léger excès, on concentre la liqueur et on la laisse refroidir. Dans une solution acide il cristallise en volumineux prismes clinorhombiques, $\text{SO}^4\text{Gl} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$, isomorphes avec les sulfates de la série magnésienne et pouvant cristalliser en toutes proportions avec eux. Le sulfate de glucine anhydre se dissout dans environ son poids d'eau à 14° et en plus fortes proportions à chaud.

La présence de l'acide sulfurique ou de l'alcool diminue la solubilité. Chauffé, il fond dans son eau de cristallisation, se dessèche et se décompose au rouge sombre en laissant un résidu de glucine. Saveur acide, légèrement sucrée.

On a décrit plusieurs sels basiques : $\text{SO}^4\text{Gl} \cdot \text{GlO}$, obtenu en dissolvant jusqu'à refus, à l'ébullition, du carbonate de glucine dans une solution de sulfate neutre et en ajoutant de l'eau, filtrant et concentrant. On prépare $\text{SO}^4\text{Gl} \cdot 2\text{GlO}$ comme le premier, mais sans diluer ensuite. La dilution donne en effet lieu à un précipité d'un sulfate basique insoluble, de formule $\text{SO}^4\text{Gl} \cdot 5\text{GlO}$.

Le sulfate de glucine forme divers sulfates doubles :



Sulfate de zinc. — Il cristallise de ses solutions aqueuses, à la température ordinaire, avec 7 molécules d'eau, en prismes orthorhombiques, isomorphes avec ceux du sulfate de magnésium.

Ces cristaux sont efflorescents à l'air; ils perdent 6 molécules d'eau à 100° ou un peu au-dessus; la dernière molécule ne peut être chassée qu'au-dessus de 200° .

100 parties d'eau dissolvent à :

10°	158,21	parties de sulfate cristallisé
50°	191,00	— —
50°	205,80	— . —
100°	655,60	— —

L'alcool absolu ne le dissout pas; l'alcool aqueux le dissout en proportion d'autant plus forte que le liquide est plus aqueux. Avec une teneur de 40 pour 100, 100 parties d'alcool dissolvent 5,48 de sel hydraté.

Vers 0° une solution concentrée et acide de sulfate de zinc donne des rhomboédres opaques, non efflorescents, contenant 4 molécules d'eau.

En ajoutant de l'acide sulfurique concentré à une solution bouillante de sulfate, on provoque la précipitation d'une poudre cristalline à 2 molécules d'eau.

Enfin le sel séché à 100° retient, comme nous l'avons vu plus haut, 1 molécule d'eau.

Le sulfate anhydre se décompose au rouge avec dégagement d'oxygène, d'acide sulfureux et d'anhydride sulfurique. Il reste de l'oxyde de zinc.

Le sulfate de zinc se forme facilement en dissolvant le zinc métallique dans l'acide sulfurique étendu. Il résulte aussi du grillage à l'air du sulfure de zinc naturel (blende).

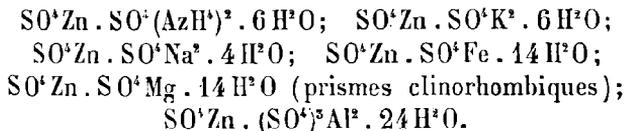
On a décrit plusieurs sulfates basiques :



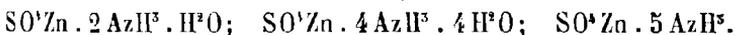
Ils se forment par digestion d'une solution de sulfate de zinc neutre avec de l'oxyde de zinc.

Le sulfate de zinc neutre forme avec les sulfates alcalins de potasse et d'ammoniaque des sels doubles, cristallisés en prismes clinorhombiques, contenant 6 molécules d'eau et isomorphes avec les sels doubles correspondants que donne le magnésium.

Voici du reste les formules des principaux sulfates doubles contenant du zinc :



On a aussi signalé l'existence de divers sulfates de zinc ammoniacaux :



Le dernier se forme par l'action de l'ammoniaque sèche sur le sulfate anhydre; le premier se précipite par refroidissement d'une solution de sulfate de zinc saturée à chaud par le gaz ammoniac, jusqu'à dissolution complète du précipité qui se forme d'abord. Il se présente sous la forme de grains cristallins blancs; l'eau le dédouble en sulfate $\text{SO}^4\text{Zn} \cdot 5 \text{AzH}^3$ insoluble et en sulfate $\text{SO}^4\text{Zn} \cdot 4 \text{AzH}^3$ qui reste en solution.

Sulfate manganoux. — A une température comprise entre 0 et

6 degrés il se dépose de ses solutions concentrées en cristaux transparents, rose pâle, isomorphes avec ceux du sulfate de magnésic et du sulfate de zinc, contenant 7 molécules d'eau. Formés entre 7 et 20 degrés, les cristaux renferment 5 molécules d'eau et sont isomorphes avec ceux du sulfate cuivrique; entre 20 et 30 degrés on obtient des prismes à 6 pans orthorhombiques, volumineux et transparents, contenant 4 molécules d'eau. Séché vers 200°, le sulfate manganoux retient 1 molécule d'eau, qu'il perd à une température plus élevée (440°). Il se présente alors sous la forme d'une masse blanche, décomposable au rouge vif en un résidu d'oxyde intermédiaire Mn^3O^4 .

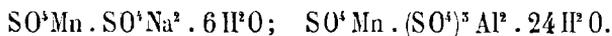
Le sulfate manganoux est assez soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool absolu, peu soluble dans l'alcool étendu.

Une solution aqueuse saturée à 6°,25 renferme 36 pour 100 de sel anhydre; il est moins soluble à la température d'ébullition de sa solution saturée (102°) qu'à froid; son maximum de solubilité est voisin de 100°.

Le sulfate manganoux se forme lorsqu'on dissout à chaud le bioxyde de manganèse dans l'acide sulfurique concentré; il se dégage en même temps de l'oxygène : $MnO^2 + SO^4H^2 = SO^4Mn + O + H^2O$.

On peut aussi, pour le préparer, calciner dans un creuset un mélange de 100 parties de bioxyde, 40 parties de soufre et 20 parties de charbon. La masse est pulvérisée, traitée par un peu d'acide sulfurique étendu, tant qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré. On épuise ensuite par l'eau bouillante et on fait cristalliser par concentration le sulfate de manganèse, après avoir éliminé l'oxyde de fer qu'il renferme. On y arrive en peroxydant le fer par une dose suffisante d'acide azotique ajouté à la liqueur chaude. On évapore à sicc, on calcine légèrement et on reprend par l'eau; au besoin on sépare les dernières traces de fer dissous au moyen du carbonate de chaux.

Sulfates doubles, $SO^4Mn . SO^4(AzH^4)^2 . 6 H^2O$; $SO^4Mn . SO^4K^2 . 6 H^2O$.
— Cristaux isomorphes avec le sel de magnésium analogue :



Sulfate ferreux, vitriol vert, couperose verte. — Il cristallise le plus ordinairement avec 7 molécules d'eau, $SO^4Fe . 7 H^2O$, en prismes rhomboïdaux obliques, isomorphes avec les sulfates de magnésic et de zinc. On l'a aussi obtenu avec 5 et avec 4 molécules d'eau; $SO^4Fe . 5 H^2O$ présente la forme de prismes tricliniques; $SO^4Fe . 4 H^2O$ constitue des prismes monocliniques.

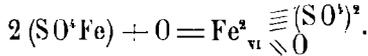
Le sulfate ordinaire, $SO^4Fe . 7 H^2O$, perd 6 molécules d'eau à 100°; la dernière ne peut être éliminée qu'au-dessus de 300° (440°).

La solubilité dans l'eau est assez grande :

A 10°	100 parties de sel cristallisé exigent	164 parties d'eau
A 60°	— —	38 —
A 100°	— —	30 —

Il est insoluble dans l'alcool.

Le sulfate ferreux, tant en solutions aqueuses qu'à l'état cristallisé, s'altère assez rapidement à l'air, en absorbant l'oxygène et en se changeant peu à peu en sulfate basique de sesquioxyde de fer :

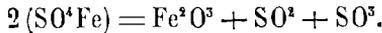


En général on n'obtient une solution de sulfate ferreux absolument exempte de sel ferrique qu'après ébullition prolongée du liquide acidulé à l'acide sulfurique avec un excès de limaille de fer.

Le sulfate de fer se forme industriellement et très économiquement par l'oxydation à l'air de certaines pyrites (pyrites efflorescentes) ou des schistes pyriteux. Celui du commerce contient généralement d'autres sulfates (de cuivre, de manganèse, de zinc, de magnésie) qui, pour des raisons d'isomorphisme, sont difficilement éliminés par des cristallisations répétées.

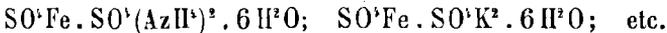
En dissolvant le fer dans l'acide sulfurique étendu, on obtient un sulfate plus pur.

Le sulfate ferreux anhydre se décompose par la calcination en laissant un résidu de peroxyde :



Les solutions de sulfate ferreux absorbent le bioxyde d'azote en donnant des liqueurs brun foncé.

On a décrit divers sulfates doubles contenant du fer :



Sulfate de nickel. — Entre 15 et 20° il cristallise en prismes rhomboïdaux droits, contenant 7 molécules d'eau; il est donc isomorphe avec le sulfate de magnésie. Ces cristaux s'effleurissent à l'air, perdent 6 molécules d'eau à 105°/3. La dernière molécule ne peut être éliminée que vers 300°. Pour transformer sûrement le sel hydraté en sel anhydre, le mieux est de le chauffer dans un tube entouré de vapeurs de soufre bouillant (440°), en faisant passer en même temps un courant d'air sec. Le sulfate de nickel SO⁴Ni reste alors sous la forme d'une poudre blanche, légèrement jaunâtre, après avoir perdu les dernières traces

d'eau et de plus un léger excès d'acide sulfurique qu'il retient toujours s'il a cristallisé dans un liquide acide.

Lorsque la cristallisation du sulfate de nickel s'effectue à la température ordinaire, par concentration dans le vide sec d'une solution contenant un excès notable d'acide sulfurique, c'est-à-dire au sein d'une eau mère sulfurique assez chargée de cet acide, les cristaux déposés sont des octaèdres ou des prismes à base carrée renfermant 6 molécules d'eau et offrant une couleur verte plus foncée. On obtient ces mêmes cristaux en abandonnant du sulfate anhydre au contact de l'acide sulfurique convenablement étendu, ou lorsque la solution de sulfate de nickel cristallise à une température comprise entre 30 et 40°. Les cristaux à 7 molécules maintenus quelque temps à l'air à une douce chaleur (30 à 40°) perdent 1 molécule d'eau et se changent en un amas d'octaèdres à base carrée.

On a aussi signalé l'existence d'une variété dimorphe de sulfate $\text{SO}^4\text{Ni} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$, cristallisée en prismes clinorhombiques, qui se forment à une température comprise entre 50 et 70°.

Le sulfate de nickel ordinaire, $\text{SO}^4\text{Ni} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$, se dissout dans 3 parties d'eau froide; il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

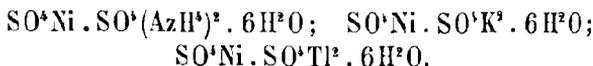
Le sulfate anhydre obtenu en attaquant le nickel pulvérulent (réduit de son oxyde par l'hydrogène) par un excès d'acide sulfurique concentré ne se dissout que très lentement dans l'eau, surtout à froid. On peut le laver à l'eau froide et le débarrasser ainsi de l'excès d'acide sulfurique, au moins de la majeure partie. La solution ne s'effectue qu'à la suite d'un contact prolongé avec l'eau froide.

On prépare facilement le sulfate de nickel en dissolvant à chaud le métal divisé dans l'acide sulfurique étendu; l'attaque s'opère comme celle du zinc, avec dégagement d'hydrogène. Si l'on a soin d'employer un excès de nickel et de faire bouillir le liquide avec du métal en poudre, on obtient une solution neutre aux réactifs, qui, évaporée au bain-marie jusqu'à pellicule, se prend par refroidissement en une masse de cristaux prismatiques à 7 molécules d'eau.

Le sulfate anhydre absorbe en s'échauffant 66 pour 100 de son poids de gaz ammoniac, en formant une poudre colorée en violet pâle, dont la composition est représentée par la formule $\text{SO}^4\text{Ni} \cdot 6\text{AzH}^3$.

Une solution de sulfate de nickel additionnée d'un excès d'ammoniaque et concentrée dans le vide donne des prismes rectangulaires bleus, renfermant $\text{SO}^4\text{Ni} \cdot 4\text{AzH}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$.

On a décrit plusieurs sulfates doubles de nickel et d'autres métaux :



Sulfate de cobalt. — Le sulfate de cobalt, SO^+Co , cristallise à la température ordinaire en prismes rouges à 7 molécules d'eau, clinorhombiques; entre 20 et 50° il cristallise en prismes obliques à 6 molécules d'eau, isomorphes avec la seconde modification du sulfate de nickel, $\text{SO}^+\text{Ni} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$.

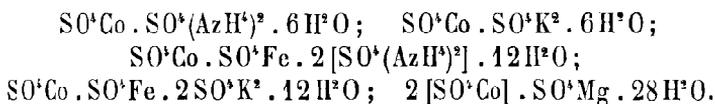
Enfin l'acide sulfurique monohydraté ajouté en proportion convenable à une solution concentrée de sulfate de cobalt y détermine la séparation d'un précipité cristallin, couleur fleur de pêcher, de sulfate de cobalt à 4 molécules d'eau.

Le sulfate de cobalt se dissout dans 24 parties d'eau froide; il est insoluble dans l'alcool; les cristaux à 6 ou 7 molécules d'eau sont efflorescents et peuvent être desséchés dans les mêmes conditions que ceux du sulfate de nickel. Le sel anhydre ne se décompose qu'à une température élevée (rouge vif), en laissant un résidu d'oxyde.

Le sulfate de cobalt peut se préparer par les mêmes méthodes que le sulfate de nickel: dissolution du métal, de l'oxyde, du carbonate dans l'acide sulfurique étendu.

On l'obtient directement en grillant dans un moufle le cobalt gris (sulfarséniure de cobalt naturel) finement broyé, en ayant soin d'ajouter de temps en temps du charbon en poudre et de continuer le grillage tant qu'il se forme de l'acide arsénieux. Le produit du grillage est traité par l'acide sulfurique additionné d'un peu d'acide chlorhydrique; la solution étendue est successivement précipitée par la craie (séparation du fer) et par l'hydrogène sulfuré (séparation des métaux précipitables par ce réactif), enfin concentrée à cristallisation. Le sulfate de cobalt anhydre absorbe le gaz ammoniac en donnant $\text{SO}^+\text{Co} \cdot 6\text{AzH}^3$.

On a décrit les sulfates doubles suivants :



Sulfate de cadmium. — Il cristallise en volumineux prismes droits à base rectangulaire, avec 4 molécules d'eau, $\text{SO}^+\text{Cd} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. Cet hydrate perd son eau sous l'influence de la chaleur, sans fondre; au rouge il se convertit en sulfate basique, $\text{SO}^+\text{Cd} \cdot \text{CdO}$; enfin au rouge blanc il est entièrement décomposé, en laissant un résidu d'oxyde.

Lorsque la cristallisation, au lieu de s'opérer à la température ordinaire, se fait à chaud, on obtient des prismes clinorhombiques contenant $(\text{SO}^+\text{Cd})^2 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$, isomorphes avec ceux du sulfate de didyme.

L'acide sulfurique ajouté à une solution de sulfate de cadmium assez

concentrée y provoque la formation de petits cristaux à 1 molécule d'eau, éliminable à 100°, $\text{SO}^+\text{Cd} \cdot \text{H}^2\text{O}$.

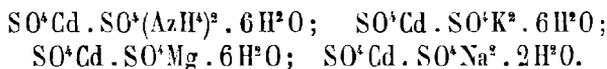
Le sulfate neutre est très soluble dans l'eau.

Le sulfate neutre de cadmium se prépare en dissolvant dans l'acide sulfurique étendu l'oxyde ou le carbonate. On peut aussi attaquer le métal par l'acide sulfurique étendu, additionné d'un peu d'acide nitrique.

Le sulfate neutre anhydre absorbe 6 molécules d'ammoniaque gazeuse et donne $\text{SO}^+\text{Cd} \cdot 6\text{AzH}^3$.

Le sulfate basique, $\text{SO}^+\text{Cd} \cdot \text{CdO}$, est peu soluble dans l'eau et donne des cristaux contenant $\text{SO}^+\text{Cd} \cdot \text{CdO} \cdot \text{H}^2\text{O}$.

On a décrit les sulfates doubles suivants :



Sulfate cuivrique. — Le sulfate de cuivre ordinaire, appelé aussi *vitriol bleu*, couperose bleue, se sépare de sa solution concentrée, à la température ordinaire, en cristaux parallélépipédiques, du système asymétrique, contenant 5 molécules d'eau. Ces cristaux s'effleurissent dans l'air sec, à 15°, en perdant 2 molécules d'eau; dans le vide sec à 20°, ils perdent une troisième molécule d'eau; le résidu $\text{SO}^+\text{Cu} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ perd dans le vide à 40° une autre molécule d'eau en laissant une masse vert pâle, $\text{SO}^+\text{Cu} \cdot \text{H}^2\text{O}$. Ce dernier hydrate ne devient complètement anhydre qu'entre 220 et 240°, en se changeant en une poudre blanche. On connaît deux autres hydrates: l'un à 6 molécules d'eau $\text{SO}^+\text{Cu} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$, obtenu en ajoutant à une solution sursaturée de sulfate de cuivre une trace de sulfate de nickel octaédrique ($\text{SO}^+\text{Ni} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$), qui provoque la formation de cristaux isomorphes de sulfate cuivrique $\text{SO}^+\text{Cu} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$; la seconde à 7 molécules d'eau $\text{SO}^+\text{Cu} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$, isomorphe avec le sulfate de fer, prend naissance lorsqu'on ajoute un cristal de sulfate ferreux à une solution sursaturée de sulfate cuivrique. Ces deux hydrates sont beaucoup moins stables que l'hydrate à 5 molécules et se détruisent rapidement lorsqu'on les met en contact avec des cristaux du dernier ou même au contact d'un corps solide sec.

1 partie de sulfate $\text{SO}^+\text{Cu} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ se dissout à

4°	dans	3,52 parties d'eau.	
19°	—	2,71	—
37°,5	—	1,7	—
50°	—	1,14	—
75°	—	1,07	—
100°	—	0,55	—
104°	—	0,47	

La solution saturée bout à 104°.

Le sulfate de cuivre est insoluble dans l'alcool.

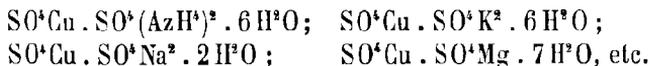
Les solutions aqueuses rougissent le tournesol, et possèdent une saveur métallique désagréable; elle sont vénéneuses. Chauffées à 250° en vase clos, elles donnent un précipité pulvérulent, vert, de sulfate basique $\text{SO}^4\text{Cu} \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, avec mise en liberté d'acide sulfurique. Ce produit artificiel (Friedel) est identique avec la brochantite naturelle.

Une température rouge décompose le sulfate anhydre en un mélange d'oxygène, d'acide sulfurique et d'anhydride sulfurique, avec résidu d'oxyde : $\text{SO}^4\text{Cu} = \text{SO}^3 + \text{CuO}$; $\text{SO}^5 = \text{SO}^2 + \text{O}$.

On a décrit divers sulfates basiques : $\text{SO}^4\text{Cu} \cdot \text{CuO}$, obtenu par la décomposition du sulfate neutre anhydre au rouge sombre, dans un creuset de platine; $\text{SO}^4\text{Cu} \cdot 2\text{CuO} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, obtenu en ajoutant une quantité convenable de potasse ou d'oxyde de zinc à une solution de sulfate neutre et en faisant bouillir; $\text{SO}^4\text{Cu} \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, produit naturel (brochantite), obtenu artificiellement par M. Friedel, comme il est dit plus haut; se prépare aussi par ébullition prolongée d'une solution de sulfate de cuivre ammoniacal;



On a décrit les sulfates doubles suivants :



Sulfate mercurique, SO^4Hg . — Poudre blanche, cristalline, anhydre, soluble dans l'acide sulfurique concentré; l'eau le dédouble en sulfate acide soluble et en sulfate tribasique insoluble, jaune ($\text{SO}^4\text{Hg} \cdot 2\text{HgO}$, turbith minéral). A chaud il se décompose en mercure, oxygène et acide sulfureux.

Pour le préparer, on chauffe 1 partie de mercure avec 1,5 partie d'acide sulfurique concentré, jusqu'à dissolution complète du métal; la masse saline obtenue, additionnée d'un peu d'acide azotique, pour transformer le peu de sulfate mercurieux qui peut rester en sulfate mercurique, est égouttée à la trompe et étalée sur des plaques poreuses en porcelaine dégourdie, pour absorber l'eau mère acide.

Sulfate de plomb, SO^4Pb . — Se trouve cristallisé dans la nature en prismes orthorhombiques, incolores, très brillants et transparents; il accompagne la galène et est désigné sous le nom d'*anglésite*. De semblables cristaux ont été trouvés dans les chambres de plomb servant à la fabrication de l'acide sulfurique. Porté à une température élevée, le

sulfate de plomb fond sans se décomposer et se fige par le refroidissement en une masse cristalline.

Celui que l'on obtient par double décomposition, fondée sur la faible solubilité de ce sel dans l'eau, constitue une poudre amorphe, blanche. L'eau en dissout 0,00315 pour 100 à la température ordinaire.

Les acides minéraux, tels que l'acide chlorhydrique, l'acide azotique, en dissolvent davantage, d'autant plus que leur concentration est plus grande. Certains sels agissent de même pour augmenter la solubilité. On peut admettre que cet effet est dû à des doubles décompositions tendant à convertir le sulfate de plomb en sels plombiques solubles.

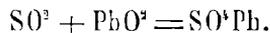
L'acide sulfurique concentré le dissout également, surtout à chaud, dans une proportion qui peut aller jusqu'à 6 pour 100. Par refroidissement de la solution saturée à chaud, le sulfate se sépare en lamelles. Une solution sulfurique exposée à l'air humide dépose, à mesure qu'elle s'hydrate, des cristaux de sulfate acide $\text{SO}^+\text{Pb} \cdot \text{SO}^+\text{H}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$. Le sulfate de plomb se dissout à chaud dans l'ammoniaque caustique et se précipite par refroidissement. Il se dissout en proportions assez notables dans divers sels ammoniacaux en solutions aqueuses (chlorhydrate, azotate, tartrate, citrate, acétate, etc.).

Voici les circonstances dans lesquelles se forme le sulfate de plomb et qui peuvent être utilisées pour sa préparation :

Attaque du plomb par l'acide sulfurique concentré et bouillant ; cette réaction est rendue pénible par l'insolubilité relative du sulfate formé, qui recouvre le métal et le préserve.

Double décomposition entre un sulfate soluble (sulfate alcalin) ou l'acide sulfurique et un sel de plomb soluble (acétate, nitrate).

Décomposition à chaud du nitrate de plomb par l'acide sulfurique. Action de l'acide sulfureux sur le bioxyde de plomb :



L'hydrogène, le carbone, l'oxyde de carbone, le cyanure de potassium, le sulfure de plomb, le fer, le zinc réduisent plus ou moins facilement à chaud le sulfate de plomb, avec mise en liberté de plomb métallique. Le zinc agit même à la température ordinaire en présence de l'eau.

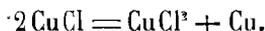
Combinaisons monovalentes des métaux lourds.

Quelques métaux lourds, tels que le cuivre, le mercure, le thallium, fonctionnent dans certaines de leurs combinaisons comme s'ils étaient monovalents : ainsi le cuivre dans les sels cuivreux et l'oxydure de cuivre, le mercure dans les composés mercureux, le thallium dans les

combinaisons thalleuses. L'argent ne fonctionne guère que comme élément monovalent. Nous réunissons ces combinaisons dans un paragraphe spécial.

COMPOSÉS CUIVREUX.

Chlorure cuivreux, CuCl . — Ce composé, auquel on attribue aussi la formule double Cu_2Cl_2 , en envisageant le groupe Cu_2 comme bivalent, est très peu soluble dans l'eau pure, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, d'où il se sépare en octaèdres incolores, fusibles au rouge sous la forme d'un liquide qui se fige par refroidissement en une masse jaune et transparente, non volatile. Une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux étendue d'eau fournit un précipité cristallin blanc de ce sel. La lumière l'altère et le colore superficiellement en rouge violacé; il se forme un sous-chlorure et du chlorure cuivrique,



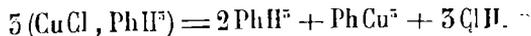
Très peu soluble dans l'eau, il se dissout assez bien dans l'acide chlorhydrique concentré et les solutions des chlorures alcalins, et notamment de chlorhydrate d'ammoniaque. Ces solutions sont incolores lorsqu'elles sont préparées à l'abri de l'air, mais elles s'altèrent et verdissent dans le cas contraire, en absorbant l'oxygène et en se changeant en solutions cuivriques.

Le chlorure cuivreux se dissout dans l'ammoniaque caustique; la liqueur incolore absorbe très rapidement l'oxygène de l'air et devient bleu foncé. Cette solution est employée pour précipiter l'acétylène dans un mélange gazeux.

La solution chlorhydrique de chlorure cuivreux absorbe très rapidement l'oxyde de carbone même dilué; il se forme, si la solution est assez concentrée, des cristaux en paillettes brillantes et nacrées, renfermant $8\text{CuCl} \cdot 5\text{CO} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$, qui se décomposent par la chaleur en dégageant de l'oxyde de carbone et en laissant un résidu de chlorure cuivreux.

Il en est de même d'une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux qui a absorbé de l'oxyde de carbone. Il suffit de la chauffer à une température voisine de son point d'ébullition pour en expulser l'oxyde de carbone, que l'on peut ainsi recueillir pur.

La solution chlorhydrique de chlorure cuivreux absorbe aussi de grandes quantités de gaz hydrogène phosphoré, en donnant des cristaux de formule $\text{CuCl} \cdot \text{PhH}^3$, que la chaleur décompose d'après l'équation



Les agents oxydants, surtout en présence de l'acide chlorhydrique, transforment facilement le chlorure cuivreux en chlorure cuivrique.

Au rouge, l'hydrogène le réduit avec mise en liberté de cuivre.

La potasse caustique en solution le transforme en oxydule.

On prépare le chlorure cuivreux de diverses manières :

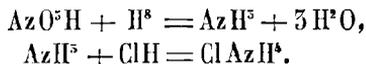
En attaquant l'oxydule Cu^2O par l'acide chlorhydrique en excès et en précipitant par l'eau ;

En faisant digérer à chaud du cuivre en tournure avec une solution de chlorure cuivrique additionnée d'acide chlorhydrique, jusqu'à décoloration, puis en précipitant par l'eau ;

En attaquant le cuivre en tournure par de l'acide chlorhydrique concentré et chaud. On facilite beaucoup la réaction en ajoutant de temps en temps au liquide de l'acide azotique. Le rôle de cet agent s'explique aisément. La réaction principale est représentée par l'équation



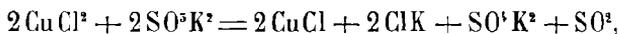
L'addition de l'acide azotique a pour effet d'utiliser l'hydrogène qui tend à se dégager pour donner de l'ammoniaque et partant du chlorhydrate d'ammoniaque :



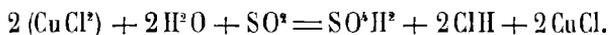
Ces deux réactions dégageant de la chaleur aident à la première.

Si l'on a soin de maintenir un excès de cuivre, on obtient ainsi en très peu de temps une grande quantité de chlorure cuivreux.

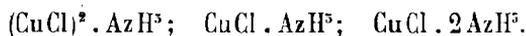
On peut aussi ajouter un excès de sulfite de potasse à une solution de chlorure cuivrique,



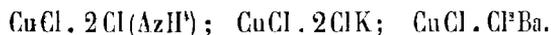
ou bien on traite pour un courant d'acide sulfureux une solution concentrée de chlorure cuivrique,



Le gaz ammoniac sec s'unit au chlorure cuivreux en plusieurs proportions, suivant la température à laquelle on opère :



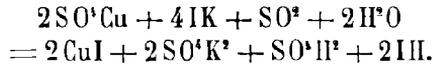
Les principaux chlorures cuivreux doubles sont :



Bromure cuivreux, CuBr ou Cu^2Br^2 . — Poudre blanche, fusible au rouge et se solidifiant en une masse à texture cristalline, très difficilement volatile, facile à entraîner par un courant d'azote, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide bromhydrique concentrés.

On le prépare en faisant réagir un excès de cuivre à chaud sur la vapeur de brome. Le produit est dissous dans l'acide bromhydrique, et la liqueur claire est précipitée par l'eau.

Iodure cuivreux, CuI . — Il se précipite sous la forme d'une poudre blanc-grisâtre lorsqu'on ajoute de l'iodure de potassium à une solution de sulfate cuivrique contenant de l'acide sulfureux :



L'iodure cuivreux ainsi obtenu contient de l'eau d'hydratation, qu'il perd aisément; il fond au rouge et donne de l'iode libre sous l'influence des oxydants. On a proposé d'utiliser son insolubilité pour récupérer l'iode des bains iodurés étendus, en y ajoutant un mélange de sulfate de cuivre et d'acide sulfureux.

Fluorure cuivreux, CuFl . — Poudre gris-rougeâtre, fusible en un liquide noir, insoluble dans l'eau et dans l'acide fluorhydrique, soluble dans l'acide chlorhydrique. Il se prépare en attaquant l'oxyde cuivreux par l'acide fluorhydrique.

Oxyde cuivreux, Cu^2O . — L'oxyde cuivreux ou oxyde rouge de cuivre se trouve dans la nature, cristallisé en octaèdres réguliers ou en cubes d'une couleur rouge-cochenille.

On l'obtient sous la forme d'une poudre rouge, anhydre, en calcinant fortement un mélange de parties égales de carbonate de soude sec et de chlorure cuivreux. La masse est lavée à l'eau pour enlever le sel marin et l'excès de carbonate alcalin.

En faisant bouillir une solution d'acétate de cuivre (verdet) et de glucose, en ayant soin de neutraliser à peu près l'acide acétique qui est mis en liberté par des additions de carbonate de soude, tout en maintenant toujours le liquide légèrement acide, on précipite tout le cuivre de la liqueur sous la forme d'un précipité rouge vif, en grande partie formé d'oxydure retenant de l'eau et de l'acide acétique. Ce produit, qui devient complètement noir à 200° en ne perdant que de l'eau et un peu d'acide acétique, redevient rouge-brique lorsqu'on le chauffe au rouge sombre dans un courant d'azote pur. Si on termine la réduction de l'acétate cuivrique par la glucose en rendant à la fin la liqueur alcaline et en maintenant l'ébullition pen-

dant quelque temps, le précipité rouge obtenu ne noircit plus par la dessiccation à 200°.

La glucose chauffée avec une solution de sulfate de cuivre additionnée de tartrate de potasse ou de soude et d'un excès d'alcali caustique (liqueur de Barreswil ou de Fehling) donne un précipité rouge d'oxydure ou jaune d'hydrate d'oxydure.

On obtient aussi l'hydrate d'oxydure en traitant le chlorure cuivreux par un excès de potasse caustique.

L'oxydure de cuivre est inaltérable à l'air ; densité = 5,75 à 6,0. Il fond au rouge sans décomposition ; chauffé au contact de l'air, il brûle et se convertit en oxyde cuivrique. Il est facilement réductible par le charbon et par l'hydrogène.

Caractères des sels cuivreux. — On ne connaît guère que ceux qui résultent de l'action des hydracides de la famille du chlore sur l'oxyde rouge. Les sels à oxyacides sont à peine entrevus. L'hydrogène sulfuré précipite en noir ; l'ammoniacque donne une liqueur incolore qui bleuit à l'air, et qui, avant d'avoir subi cette altération, précipite en noir par le sulfhydrate d'ammoniacque. La potasse caustique en excès donne un précipité jaune d'hydrate cuivrique, devenant rouge par l'ébullition (oxydure anhydre). Chauffés avec de l'acide nitrique ou sous l'influence de corps oxydants, tels que le chlore, le brome, ils se convertissent en sels cuivriques, caractérisés par les réactions indiquées à l'occasion de ces sels.

COMPOSÉS MERCUREUX.

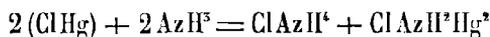
Chlorure mercureux, ClHg ou Cl^2Hg^2 . — Calomel ou sous-chlorure de mercure. Il est blanc, amorphe ou cristallisé en prismes quadratiques, terminés par un pointement octaédrique ; insoluble dans l'eau, l'alcool et les acides étendus ; il se sublime sans fondre entre 420 et 500°. Densité = 7,140. Sa densité de vapeur 117,6 (par rapport à $\text{H} = 1$) correspond à la formule simple HgCl ; elle a été déterminée à 440° ; malgré ce résultat, on a cru pouvoir adopter la formule double, en supposant que la vapeur se réduit entièrement en un mélange de mercure et de bichlorure.

D'autre part, des déterminations ayant été faites en présence de vapeurs de bichlorure, l'un des termes supposés de la dissociation, on a retrouvé les mêmes valeurs. Or on sait que la dissociation d'un composé est entravée par la présence de l'un des termes de cette dissociation ; si donc le calomel se scindait en se vaporisant en mercure et en sublimé, cette décomposition ne pourrait être complète en présence d'un excès de vapeur de sublimé, et la densité de vapeur du calomel trouvée dans

ces conditions ne pourrait être aussi faible avec la formule $\text{Cl}^{\cdot}\text{Hg}^{\cdot}$. De ces considérations résulte la probabilité de l'exactitude de l'expression moléculaire ClHg .

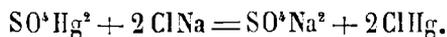
Le calomel se décompose peu à peu à la lumière en mercure et en sublimé; les acides énergiques produisent une décomposition analogue.

Il noircit sous l'influence de l'ammoniaque caustique; d'où le nom de *calomel* ($\chi\alpha\lambda\omicron\mu\acute{\epsilon}\lambda\alpha\varsigma$). La réaction est représentée par l'équation



ou chlorure de dimercurammonium.

On prépare le calomel par voies humide et sèche, par double décomposition: en précipitant par l'acide chlorhydrique ou un chlorure soluble un sel mercurieux soluble (nitrate ou sulfate); en chauffant vers 400° un mélange de sulfate mercurieux, de sel marin et de mercure ajouté en petite quantité pour réduire le sulfate mercurique qui peut se trouver dans le sulfate mercurieux:



L'opération se fait dans une fiole chauffée au bain de sable.

Le calomel vient se condenser contre les parois internes et supérieures de la fiole, sous la forme d'une masse blanche, cristalline et radiée. Obtenu ainsi, il peut contenir du sublimé, qu'il convient d'éliminer avant de le faire servir à un usage médical.

On peut aussi réduire le bichlorure par ébullition de sa solution aqueuse chargée d'acide sulfureux. Le précipité est lavé et séché. Ce procédé peut servir à éliminer le sublimé contenu dans le calomel. A cet effet, le produit brut sublimé obtenu par le sulfate mercurieux et le sel marin est pulvérisé et bouilli avec de l'eau chargée d'acide sulfureux.

Le calomel à la vapeur est un produit très divisé que l'on obtient en vaporisant le calomel dans un courant d'air, qui entraîne les vapeurs et les dirige dans une chambre de condensation, où elles se déposent sous la forme d'une poudre impalpable.

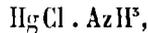
Dans l'emploi du calomel comme médicament interne, il convient de ne pas perdre de vue que ce sel, à peu près insoluble dans l'eau, peut se dissoudre à la faveur de certains sels, notamment le chlorhydrate et le sulfate d'ammoniaque, le sel marin,

Les agents oxydants et même l'oxygène dissous dans l'eau font passer le sous-chlorure de mercure à l'état de sel mercurique soluble.

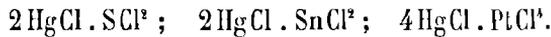
Les réducteurs, tels que l'acide sulfureux, l'acide phosphoreux, l'acide

hypophosphoreux, le protochlorure d'étain, convertissent le calomel en mercure métallique.

Le chlorure mercurieux s'unit directement au gaz ammoniac,



et à certains chlorures anhydres,



Bromure mercurieux, BrHg . — Composé incolore, insoluble dans l'eau et l'alcool et ressemblant beaucoup au chlorure mercurieux; il est fusible et volatil au-dessous du rouge et cristallise en aiguilles rhomboïdales.

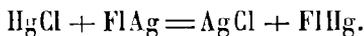
On le prépare par des procédés analogues à ceux qui servent à former le chlorure.

Iodure mercurieux, HgI . — Poudre vert-jaunâtre foncé, insoluble dans l'eau. A l'état sec il se transforme peu à peu en un mélange de mercure et d'iodure mercurique. Le même résultat se réalise plus vite par voie de sublimation ou en traitant l'iodure mercurieux par un excès d'iodure alcalin, en présence de l'eau, $2 \text{HgI} + 2 \text{IK} = \text{HgI}^2 \cdot 2 \text{IK} + \text{Hg}$.

On le prépare en broyant dans un mortier du mercure (200) avec une quantité convenable d'iode (127) et un peu d'alcool; ou en précipitant une solution d'acétate mercurieux par l'iodure de potassium non en excès.

Fluorure mercurieux, HgFl . — Poudre cristalline, jaune clair, soluble dans l'eau.

Il se prépare en décomposant en présence de l'eau le fluorure d'argent (soluble) par le calomel (insoluble); on a



La solution concentrée dépose le fluorure en cristaux jaunes. On peut aussi traiter le carbonate mercurieux par l'acide fluorhydrique.

Oxyde mercurieux, Hg^2O . — Obtenu par décomposition d'un sel mercurieux (calomel) au moyen de la potasse caustique, il est brun-noir, insoluble, sans saveur et très altérable; la lumière et la chaleur le transforment en un mélange d'oxyde mercurique et de mercure.

L'acide chlorhydrique le convertit en calomel.

CARACTÈRES DES SELS MERCUREUX. — Incolores, généralement décomposables par l'eau en sel acide soluble et sel basique insoluble. On les prépare par double décomposition; par l'action de l'acide sur l'oxyde

mercureux ; en attaquant un excès de mercure par un acide (acide sulfurique, acide azotique).

Les sels mercurieux précipitent en blanc par l'acide chlorhydrique, précipité caillébotté, insoluble dans l'eau, devenant noir sous l'influence de l'ammoniaque (cette réaction est caractéristique) ; l'hydrogène sulfuré donne en liqueur acide un précipité noir (Hg^2S), insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque. L'acide azotique l'attaque en lui enlevant sous forme de nitrate la moitié de son mercure et en laissant du sulfure mercurique HgS inattaquable par l'acide azotique.

La potasse donne un précipité noir (Hg^2O), insoluble dans un excès.

L'ammoniaque précipite les sels mercurieux en gris ou en noir ; le précipité renferme de l'azote.

Les carbonates alcalins donnent un précipité jaune sale, noircissant par l'ébullition.

L'iodure de potassium donne un précipité vert, soluble dans un excès d'iodure alcalin, avec séparation de mercure métallique.

Par voie sèche les sels mercurieux se comportent comme les sels mercuriques.

Azotate mercurieux, $\text{AzO}^5\text{Hg} \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Se présente sous la forme de prismes clinorhombiques transparents, qui perdent facilement leur eau dans l'air sec et fondent à 70° . Il peut être dissous à chaud dans une petite quantité d'eau. En diluant la solution, on décompose le sel, qui se dédouble en sel acide soluble et en sel basique insoluble (turbithe nitreux), $(\text{AzO}^3\text{Hg})^2 \cdot \text{Hg}^2\text{O} \cdot \text{H}^2\text{O}$.

L'azotate mercurieux se forme lorsqu'on laisse agir à froid sur un excès de mercure de l'acide azotique ordinaire étendu de la moitié de son volume d'eau.

Sulfate mercurieux, SO^4Hg^2 . — Cristallise en prismes anhydres, incolores, fusibles vers 300° en se décomposant. Il est soluble dans 500 parties d'eau froide et dans 300 parties d'eau bouillante. Celle-ci ne le décompose qu'à la longue, avec dépôt de mercure métallique.

Pour le préparer, on chauffe 2 parties de mercure avec 1,5 partie d'acide sulfurique concentré, de manière à provoquer un dégagement d'acide sulfureux ; lorsque la moitié du mélange environ est convertie en bouillie cristalline, on décante l'excès de mercure et d'acide sulfurique et on lave les cristaux à l'eau froide.

Le sulfate mercurieux sert surtout à préparer le calomel.

COMBINAISONS THALLEUSES.

Protochlorure de thallium, $TlCl$. — Sel incolore, très peu soluble dans l'eau. 1 partie de sel exige

A 0°	504 parties d'eau.
A 46°	579 —
A 100°	65 —

Il est insoluble dans l'alcool; fond facilement sous l'influence de la chaleur et se solidifie par refroidissement sous la forme d'une masse cornée jaunâtre, assez semblable au chlorure d'argent fondu et refroidi. La densité du chlorure fondu est de 7,02.

Obtenu par double décomposition aqueuse entre l'acide chlorhydrique ou un chlorure alcalin soluble et un sel thalleux, il se sépare sous la forme d'un précipité caillebotté blanc, qui se distingue du chlorure d'argent parce qu'il est beaucoup moins altérable à la lumière, moins soluble dans l'ammoniaque et sensiblement plus soluble dans l'eau.

Il est moins soluble dans l'acide chlorhydrique que dans l'eau pure.

En présence de l'acide chlorhydrique, les agents oxydants le convertissent en trichlorure.

On a décrit les chlorures doubles suivants :

$PtCl^4 \cdot 2TlCl$, chloroplatinate. Précipité jaune pâle, soluble dans 15 585 parties d'eau à 45° et dans 1948 parties d'eau bouillante.

$HgCl^2 \cdot TlCl$, chloromercurate. Aiguilles soyeuses et volatiles.

$Fe^2Cl^6 \cdot 6TlCl$. Prismes transparents rouges.

On prépare le chlorure thalleux soit par double décomposition entre l'acide chlorhydrique et une solution de sel de protoxyde de thallium, soit en calcinant le perchlorure de thallium, qui se scinde en chlore et protochlorure.

Bromure thalleux, $BrTl$. — Précipité cristallin, obtenu par l'action de l'acide bromhydrique ou d'un bromure sur un sel thalleux. Moins soluble que le chlorure, auquel il ressemble beaucoup.

Iodure thalleux, ITl . — Jaune clair, assez semblable à l'iode de plomb, mais moins soluble que lui (1 partie d'iode de thallium exige 4453 parties d'eau à 45° et 812 parties à 100°, d'après Crookes; suivant Helbeeling, 1 partie d'iode se dissout dans 11 676 parties d'eau à 46° et dans 604 parties à 100°); l'alcool le dissout à peine; la solubilité est diminuée par la présence de l'iode de potassium. Une solution d'iode thalleux dans une solution chaude d'acétate de potasse le dépose par refroidissement en cubes et cubo-octaèdres de couleur orange.

L'iodure thalleux prend à 190° une couleur rouge-écarlate et fond, à une température plus élevée, en un liquide rouge foncé, qui se solidifie en une masse cristalline rouge; au bout d'un certain temps celle-ci passe au jaune clair. Ce fait et d'autres analogues tendent à établir l'existence de deux ou plusieurs modifications de l'iodure thalleux, analogues à celles de l'iodure mercurique. La potasse bouillante dissout assez bien l'iodure de thallium, sans le décomposer; en effet, ce sel se dépose par refroidissement en paillettes brillantes rouges, qui deviennent jaune clair après un certain temps.

On prépare l'iodure thalleux en précipitant un sel thalleux soluble par de l'iodure de potassium.

Fluorure thalleux, FTl . — On l'obtient anhydre sous la forme d'une masse blanche en traitant l'oxyde ou le carbonate thalleux par le gaz fluorhydrique et en sublimant. Ce corps est très altérable à la lumière. Le carbonate ou l'oxyde thalleux dissous dans l'acide fluorhydrique aqueux donnent, après concentration et refroidissement de la liqueur, des cristaux transparents, ayant la forme de tables hexagonales, volatiles avec perte d'eau et d'acide fluorhydrique (6 pour 100°).

Le fluorure thalleux se dissout à 15° dans 1,25 parties d'eau; il est plus soluble à chaud.

On a décrit un fluorhydrate de fluorure, $\text{FlH} \cdot \text{FTl}$, qui cristallise en hexaèdres et un fluosilicate $\text{SiFl} \cdot 2\text{FTl}$, cristallisant en octaèdres d'apparence régulière, très soluble.

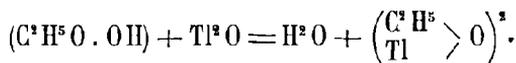
Protoxyde de thallium, TlO . — On le connaît à l'état anhydre et à l'état hydraté, $\text{TIHO} \cdot \text{H}^2\text{O}$. L'oxyde anhydre est noir et se forme par déshydratation de l'hydrate sous l'influence de la chaleur; au contact de l'eau il s'hydrate de nouveau, en devenant jaune.

L'hydrate thalleux, qui est très soluble dans l'eau et susceptible de cristalliser, à réaction fortement alcaline, prend naissance par oxydation directe du thallium à 100° ou à la température ordinaire, sous l'influence de l'oxygène dissous dans l'eau.

On chauffe le thallium à 100° au contact de l'air, en enlevant de temps en temps l'oxyde formé à la surface en le dissolvant par immersion du métal dans l'eau. On peut aussi décomposer une solution étendue de sulfate thalleux par une quantité équivalente d'hydrate de baryte. La liqueur concentrée rapidement, à l'abri de l'acide carbonique de l'air, fournit de longues aiguilles prismatiques, fusibles à 300° en un liquide jaune se solidifiant sous la forme d'un enduit jaune adhérent au vase, si celui-ci est en verre, par suite d'une attaque de ce dernier.

L'oxyde de thallium se dissout dans l'alcool absolu et forme un liquide

très dense ($D = 3,61$), l'alcool thallique



Caractères des sels thalleux. — Incolores; ils se rapprochent par certains caractères des sels alcalins et par d'autres des métaux lourds, et notamment du plomb. Les agents oxydants les transforment en sels thalliques correspondant à l'oxyde thallique Tl^2O^5 (voir *Sesquioxides*); inversement, les réducteurs convertissent les sels thalliques en sels thalleux.

Le caractère le plus sensible, commun aux deux classes de sels, est la belle raie verte qu'ils laissent apparaître à l'examen spectroscopique.

L'acide chlorhydrique et les chlorures solubles donnent, avec les solutions thalleuses qui ne sont pas trop étendues, un précipité blanc de chlorure thalleux, caillébotté, soluble dans l'eau chaude.

L'iode de potassium donne un précipité jaune, insoluble dans l'eau et dans un excès de réactif.

L'hydrogène sulfuré ne précipite pas les solutions thalleuses en présence d'un excès d'acide minéral. En solutions alcalines il donne, ainsi que les sulfures alcalins, un précipité noir de sulfure Tl^2S , insoluble dans les sulfures alcalins, mais soluble dans les acides (distinction d'avec les sels de plomb).

Les alcalis caustiques et les carbonates alcalins ne précipitent pas les sels thalleux.

Le chromate de potasse donne un précipité jaune, très peu soluble dans l'eau.

Le zinc immergé dans une solution thalleuse en sépare le métal sous la forme de lamelles brillantes très oxydables.

Les sels thalleux communiquent à la flamme d'un bec Bunsen une coloration verte très intense.

Azotate thalleux, AzO^5Tl . — Cristallise anhydre en aiguilles prismatiques d'un blanc mat; il est soluble dans l'eau, plus à chaud qu'à froid (à 18° , 100 parties d'eau dissolvent 9,73 parties de sel; à 58° , 43,7 parties).

Il se prépare, par dissolution du métal, de l'oxyde ou du carbonate dans l'acide azotique.

Sulfate thalleux, SO^4Tl^2 . — Cristallise anhydre en beaux prismes clinorhombiques, fusibles au rouge :

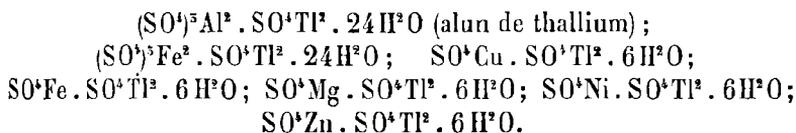
A	18°	100 parties d'eau dissolvent	4,8 parties de sulfate.
A	100°	— —	19,15 —

La solution est neutre aux réactifs.

Il se prépare par dissolution du métal, de l'oxyde ou du carbonate dans l'acide sulfurique ou par l'action de ce dernier sur le chlorure thalleux.

Il paraît exister un sulfate acide.

On a aussi décrit un grand nombre de sulfates doubles analogues aux sulfates doubleés de potassium dans lesquels SO^1K^2 est remplacé par son isomorphe SO^1Tl^2 ; tels sont :



Tous ces sels doubles cristallisent très facilement; ils ont la constitution et la forme des sels doubles correspondants du potassium.

COMPOSÉS ARGENTIQUES.

Chlorure d'argent, ClAg . — Précipité par l'acide chlorhydrique d'une solution argentine (nitrate), il se présente sous la forme d'une masse blanche, caillottée, très altérable à la lumière, fusible après dessiccation en un liquide jaune, qui se fige par refroidissement en une masse jaunâtre, transparente, d'apparence cornée et se laissant couper au couteau (*lune cornée* des alchimistes); à une température voisine du rouge il se volatilise lentement, surtout sous l'influence d'un courant d'air. Densité = 5,5.

Insoluble dans l'eau pure, il se dissout davantage dans l'acide chlorhydrique fumant, qui peut en dissoudre $\frac{1}{200}$ de son poids; l'acide chlorhydrique étendu de 2 fois son volume d'eau en retient encore $\frac{1}{1000}$; l'acide bromhydrique et la solution des chlorures alcalins et alcalino-terreux le dissolvent aussi en faibles proportions, surtout à chaud.

Les meilleurs dissolvants du chlorure d'argent sont l'ammoniaque caustique, les solutions d'hyposulfite de soude et de cyanure de potassium. Elles agissent d'autant plus vite que le chlorure d'argent est plus divisé et plus récemment précipité.

100 parties d'ammoniaque de densité égale à 0,486 dissolvent à 80° 1,492 de chlorure d'argent par suite de la formation d'une combinaison (chlorure d'argent ammoniacal).

Cette solution, abandonnée à l'évaporation lente à l'air, dépose le chlorure d'argent dissous sous la forme de cristaux cubiques. On obtient

ainsi le chlorure cristallisé en octaèdres; en conservant dans un flacon fermé un excès de chlorure d'argent précipité en présence d'une solution d'ammoniaque saturée de chlorure d'argent, le dépôt devient peu à peu cristallin.

Le chlorure d'argent sec absorbe le gaz ammoniac en donnant le composé $\text{ClAg} \cdot 3\text{AzH}^3$.

Dans les hyposulfites alcalins il se forme des hyposulfites doubles d'argent solubles; avec le cyanure de potassium, un cyanure double d'argent et de potassium également soluble.

Les solutions concentrées et bouillantes des chlorures alcalins et alcalino-terreux agissent en formant des chlorures doubles cristallisables et décomposables par l'eau.

On prépare le chlorure d'argent par double décomposition ou par l'action du chlore à chaud sur l'argent métallique.

Sous-chlorure d'argent, Ag^2Cl . — Précipité brun, devenant noir par la dessiccation, qui se forme par double décomposition entre un chlorure alcalin et le citrate de sous-oxyde ou entre le sous-oxyde d'argent et l'acide chlorhydrique. A 260° , ou sous l'influence de l'ammoniaque, il se scinde en argent métallique et en chlorure ClAg .

La coloration violette ou noire que prend le protochlorure sous l'influence de la lumière, et dont la photographie tire parti, est due à la formation de ce sous-chlorure.

Bromure d'argent, BrAg . — Ressemble beaucoup au chlorure d'argent et partage son insolubilité dans l'eau; il est 30 fois moins soluble dans l'ammoniaque que le chlorure. L'acide bromhydrique concentré le dissout et le dépose en octaèdres par évaporation. Densité = 6,85. Il fond par la chaleur en un liquide rouge, se solidifiant en une masse jaune d'apparence cornée.

Récemment précipité d'une solution argentique par l'acide bromhydrique ou un bromure alcalin, il est blanc-jaunâtre; exposé à la lumière, il devient d'abord gris, puis promptement noir; il n'absorbe pas le gaz ammoniac. Le chlore à chaud le convertit en chlorure. Comme ce dernier, il est réductible par l'hydrogène et par le zinc, surtout en présence d'acides bromhydrique ou chlorhydrique.

Le bromure d'argent ainsi qu'un bromochlorure se rencontrent dans le règne minéral (Mexique).

Iodure d'argent, IAg . — L'iodure d'argent obtenu en traitant un sel soluble d'argent par l'acide iodhydrique ou un iodure alcalin, se précipite sous la forme d'une masse caillebottée blanc-jaunâtre, insoluble dans l'eau, fusible au rouge en un liquide rouge foncé, se solidifiant par refroidissement en une masse cristalline composée de cubes; ceux-ci se transforment peu à peu en prismes hexagonaux. Densité = 5,61.

L'iodure d'argent fortement comprimé ou solidifié après fusion se contracte au lieu de se dilater lorsqu'on élève sa température. Il est dimorphe et peut cristalliser en cubes ou en prismes hexagonaux. Il affecte cette dernière forme lorsqu'il se dépose d'une solution chaude dans l'acide iodhydrique concentré; au début on voit se former de grandes lamelles incolores d'iodhydrate IAg. III , puis, au bout d'un certain temps de repos, des prismes hexagonaux d'iodure. Les prismes hexagonaux se contractent aussi en s'échauffant; chauffés à 146° , ils se transforment subitement en cubes.

L'iodure d'argent est à peine soluble dans l'ammoniaque (1 partie d'iodure exige 2500 parties d'ammoniaque d'une densité de 0,96); il est peu soluble dans les chlorures alcalins, l'hyposulfite de soude et le cyanure de potassium, soluble dans l'acide iodhydrique et dans l'azotate d'argent, avec lequel il forme des combinaisons doubles.

Le chlore à chaud déplace l'iode et forme du chlorure d'argent. Lorsque au contraire on traite le chlorure d'argent par de l'acide iodhydrique, il se produit de l'acide chlorhydrique et de l'iodure d'argent; ces résultats sont d'accord avec les conclusions que l'on peut tirer des phénomènes thermiques correspondant à ces deux réactions, d'après le principe du travail maximum.

La lumière influence beaucoup moins l'iodure d'argent que le bromure et surtout le chlorure; suivant Carrey Léa, l'action de la lumière est nulle sur l'iodure pur.

On a obtenu et décrit des iodures doubles de potassium et d'argent formés en dissolvant à chaud l'iodure d'argent dans une solution concentrée d'iodure de potassium, AgI. 2IK , AgI. IK .

Fluorure d'argent, FI Ag . — Anhydre, il est blanc, déliquescent, très soluble et fusible. Suivant Marignac, il cristallise en octaèdres à base carrée contenant 1 molécule d'eau. On le prépare en dissolvant le carbonate d'argent dans l'acide fluorhydrique et évaporant à sec.

Oxyde d'argent, $\text{Ag}^{\circ}\text{O}$. — L'oxyde d'argent précipité par la potasse caustique ou par l'hydrate de baryte d'une solution de nitrate d'argent constitue une poudre brune ou noir-bleuté, très peu soluble dans l'eau (1 partie dans 5000 parties d'eau), à réaction faiblement alcaline; densité = 7,14. Desséché à $60\text{--}70^{\circ}$, il ne retient pas d'eau d'hydratation. Il se décompose au-dessus de 200° en dégageant de l'oxygène; la calcination le détruit complètement, avec mise en liberté d'argent métallique.

L'acide hypochloreux le transforme en chlorure d'argent, avec dégagement d'oxygène, $2(\text{ClHO}) + \text{Ag}^{\circ}\text{O} = (\text{ClAg})^{\circ} + \text{H}^{\circ}\text{O} + \text{O}^{\circ}$, réaction qui répond au phénomène thermique le plus grand.

L'ammoniaque caustique le convertit en argent fulminant noir, probablement d'après l'équation $\text{AzH}^{\circ} + \text{Ag}^{\circ}\text{O} = \text{H}^{\circ}\text{O} + \text{AzHAg}^{\circ}$.

Le protoxyde d'argent est une base énergique, qui neutralise les acides minéraux forts.

CARACTÈRES DES SELS D'ARGENT. — Incolores, neutres, à saveur métallique désagréable; leurs solutions mises en contact avec l'épiderme y produisent assez rapidement une tache noire. L'acide chlorhydrique et les chlorures alcalins donnent avec les sels d'argent un précipité blanc caillebotté, soluble dans l'ammoniaque, l'hyposulfite de soude et le cyanure de potassium.

L'hydrogène sulfuré donne un précipité noir de sulfure insoluble dans les acides étendus et dans le sulphydrate d'ammoniaque.

La potasse et la soude caustiques précipitent en brun noir de l'oxyde d'argent insoluble dans un excès de réactif.

Les carbonates alcalins donnent un précipité blanc-jaunâtre de carbonate d'argent insoluble dans un excès de réactif.

Avec le carbonate d'ammoniaque le précipité est soluble dans un excès.

L'ammoniaque ne donne pas de précipité ou redissout facilement le trouble qui se forme au début.

Le chromate neutre de potasse précipite au rouge si la liqueur n'est pas trop acide.

Le phosphate de soude précipite en jaune clair.

Le cyanure de potassium donne un précipité blanc, caillebotté, insoluble dans les acides étendus, soluble dans un excès de cyanure.

Les sels d'argent secs chauffés sur du charbon avec du carbonate de soude sec donnent, sans auréole, un globule blanc d'argent métallique.

Azotate d'argent, AzO^5Ag . — Sel anhydre, cristallisant dans une solution aqueuse concentrée en grandes tables ou lames rhombiques; il est isomorphe avec l'azotate de potasse. Il fond à 218° et se fige en une masse cristalline radiée. Lorsqu'il est absolument pur, il ne se colore pas à la lumière; mais pour peu qu'il renferme des matières organiques, il s'altère et devient noir.

L'azotate d'argent est assez soluble dans l'eau et s'y dissout avec production de froid. A la température ordinaire, 1 partie de ce sel se dissout dans 1 partie d'eau et dans 4 parties d'alcool. Les solutions aqueuses sont neutres aux papiers réactifs. La solubilité augmente avec la température; à l'ébullition, 100 parties d'eau dissolvent 200 parties de nitrate d'argent.

La *Pierre infernale*, si fréquemment employée comme caustique en médecine et en chirurgie, est du nitrate d'argent fondu et coulé en cylindres dans une lingotière.

On prépare le nitrate d'argent en dissolvant à chaud l'argent dans l'acide azotique étendu. Si l'argent employé est pur, il suffit d'évaporer à sec et de reprendre par l'eau pour faire cristalliser. Avec de l'argent

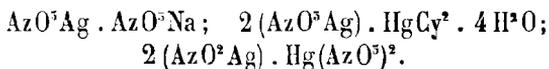
allié au cuivre on obtient une solution colorée en bleu par du nitrate de cuivre. Après évaporation à sec, on provoque la fusion du nitrate d'argent par une élévation convenable de température (250°). Dans ces conditions le nitrate cuivrique se décompose en oxygène, acide hypoazoïque et oxyde de cuivre : $(\text{AzO}^3)^2\text{Cu} = \text{CuO} + 2\text{AzO}^2 + \text{O}^2$.

La masse noircit; en reprenant par l'eau, on dissout le nitrate d'argent, qui n'a pas subi d'altération, et on laisse un résidu d'oxyde cuivrique.

Chauffé au rouge, le nitrate d'argent perd d'abord de l'oxygène et se convertit en nitrite, $\text{AzO}^3\text{Ag} = \text{O} + \text{AzO}^2\text{Ag}$, qui se détruit à son tour sous l'influence de la chaleur, en laissant un résidu d'argent métallique, $\text{AzO}^2\text{Ag} = \text{AzO}^2 + \text{Ag}$.

Le nitrate d'argent sec absorbe le gaz ammoniac, avec dégagement de chaleur, en donnant un composé de formule $\text{AzO}^3\text{Ag} \cdot 3\text{AzH}^3$.

On a décrit divers sels doubles contenant du nitrate d'argent :



Nitrite ou azotite d'argent, AzO^2Ag . — Il cristallise par refroidissement de sa solution aqueuse bouillante en longues et fines aiguilles blanc-jaunâtre. Il est peu soluble dans l'eau froide (1 partie dans 120 parties d'eau), plus soluble à chaud. Il forme un sel double avec l'azotite de potassium, $\text{AzO}^2\text{Ag}, \text{AzO}^2\text{K} \cdot \text{H}^2\text{O}$.

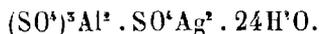
L'azotite d'argent se prépare le mieux en précipitant une solution de nitrate d'argent par une solution de nitrite de soude.

Le précipité égoutté est lavé avec un peu d'eau froide et dissous à l'ébullition dans l'eau. Par refroidissement il se sépare un feutrage de longues aiguilles.

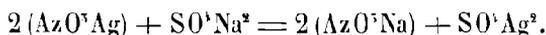
Sulfate d'argent, SO^3Ag^2 . — Il cristallise anhydre en prismes brillants, isomorphes avec ceux du sulfate de soude anhydre. L'eau froide le dissout en faible proportion (1 partie de sel pour 200 parties d'eau). A chaud la solubilité est plus grande (1 partie de sel pour 88 parties d'eau bouillante). L'acide sulfurique concentré le dissout avec production probable de sulfate acide, SO^4AgH . Il est également soluble dans l'acide nitrique; en évaporant cette solution, on obtient de beaux cristaux de sulfate d'argent.

Dissous dans l'ammoniaque caustique, il se sépare de cette solution en combinaison avec l'ammoniaque sous la forme de prismes à base carrée, $\text{SO}^3\text{Ag}^2 \cdot 2\text{AzH}^3$.

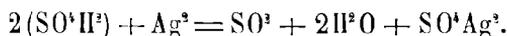
On a signalé l'existence d'un alun argentique,



A raison de sa faible solubilité dans l'eau, on peut préparer le sulfate d'argent en précipitant une solution concentrée d'azotate d'argent par une dose équivalente de sulfate de soude :



L'argent métallique est attaqué à chaud par l'acide sulfurique concentré à la manière du cuivre :



Sous-oxyde d'argent, Ag^1O . — Poudre noire, non métallique, obtenue par l'action successive de l'hydrogène et de la potasse à 100° sur certains sels d'argent à acides organiques (mellitate, oxalate, citrate). Il se sépare de l'eau ; les sels deviennent acides et sont convertis en sels argenteux, d'où la potasse déplace le sous-oxyde. Ce corps se décompose facilement à 100° en argent et oxygène.

Divers agents chimiques le scindent en argent et protoxyde : acides forts, ammoniacque caustique. Avec l'acide chlorhydrique il donne un sous-chlorure brun.

COMBINAISONS DE L'OR FONCTIONNANT COMME ÉLÉMENT MONOVALENT.

Protochlorure d'or, AuCl . — Poudre blanche, insoluble dans l'eau, qui prend naissance par la décomposition du trichlorure d'or à 180° . A une température plus élevée il perd son chlore, en laissant un résidu d'or métallique. Une ébullition prolongée avec l'eau le dédouble en trichlorure qui se dissout et en métal :



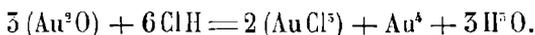
Protoiodure d'or, AuI . — Poudre jaune, insoluble, qui se précipite lorsqu'on ajoute du trichlorure d'or à une solution d'iodure de potassium :



La formation du protoiodure d'or résulte donc de l'instabilité du triiodure qui se scinde au moment de sa formation en iode et protoiodure. La chaleur détruit ce dernier, avec mise en liberté d'iode et d'or.

Cyanure d'or. — Ce composé existe à l'état de cyanure double $\text{CyAu} \cdot \text{CyK}$ dans les solutions qui servent à la dorure galvanique et que l'on obtient en dissolvant l'oxyde ou le sulfure d'or Au^2O^5 ou Au^2S^5 dans le cyanure de potassium. Il cristallise en volumineux prismes incolores après concentration de ses solutions aqueuses.

Oxydule d'or, Au³O. — Poudre violet foncé, décomposable à 250° en oxygène et or métallique. Avec l'acide chlorhydrique il donne du trichlorure et de l'or :



Pour le préparer, on décompose le protochlorure d'or par la potasse caustique.

En fait de sels à oxacide du protoxyde d'or on n'a obtenu que quelques sels doubles : sulfite double d'or et de sodium (SO³)₂AuNa³ . $\frac{1}{2}$ H²O ; hyposulfite double d'or et de sodium (S³O³)AuNa³ . 2 H²O.

Combinaisons des métaux trivalents.

Aux métaux trivalents proprement dits, qui fonctionnent toujours comme tels, nous ajouterons ceux qui, comme le fer, le chrome, le thallium, l'or, ont déjà été étudiés dans d'autres groupes au point de vue de leurs combinaisons mono- ou bivalentes. Bien entendu nous ne tiendrons compte que des combinaisons dans lesquelles ils jouent le rôle d'éléments trivalents.

Ces éléments peuvent se partager en sous-groupes, d'après leurs analogies les plus proches.

1^{er} sous-groupe : Aluminium, fer, chrome, manganèse, cobalt, scandium, yttrium, cerium, lanthane, didyme, ytterbium.

2^e sous-groupe : Gallium, indium, thallium, or.

3^e sous-groupe : Bismuth.

PREMIER SOUS-GROUPE.

I. CHLORURES, BROMURES, IODURES, FLUOPURES.

Chlorure d'aluminium, AlCl³ ou Al³Cl⁶. — On le connaît à l'état anhydre et à l'état hydraté.

Le chlorure anhydre sublimé se présente sous la forme d'une masse cristalline blanche ou jaunâtre s'il renferme du fer, composée de prismes hexagonaux du système orthorhombique. Par sublimation lente dans le vide on l'obtient en cristaux isolés parfaitement transparents ; il fond vers 200° lorsqu'on le chauffe sous pression ; il est très volatil et peut être facilement sublimé.

Sa densité de vapeur prise à 440° répond à la formule double Al²Cl⁶ ; mais la densité de vapeur diminue lorsqu'on la détermine à une tem-

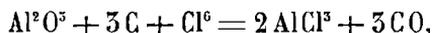
pérature élevée, ce qui s'accorde avec l'idée d'une dissociation de la molécule en deux groupes AlCl^{S} . Il fume au contact de l'air humide et tombe en déliquescence. Sa dissolution dans l'eau est accompagnée d'un dégagement notable de chaleur. Il se forme un hydrate $\text{AlCl}^{\text{S}} \cdot 6\text{H}^{\text{O}}$, qui cristallise en prismes hexagonaux réguliers. L'alcool absolu dissout le chlorure d'aluminium anhydre.

Ce composé a acquis une grande importance pour les chimistes depuis les expériences de MM. Friedel et Crafts, qui ont démontré le rôle singulier qu'il joue pour provoquer des synthèses organiques variées.

Associé au chlorure de sodium sous forme de chlorure double, il a été employé pour l'extraction de l'aluminium au moyen du sodium (procédé de H. Sainte-Claire Deville),

Le chlorure d'aluminium anhydre forme avec d'autres chlorures anhydres (chlorures de métalloïdes ou chlorures métalliques) des combinaisons doubles, dont la plus importante est le chlorure aluminico-sodique $\text{AlCl}^{\text{S}} \cdot \text{ClNa}$, qui constitue une masse cristalline, fusible vers 185° et distillable au rouge.

Le chlorure d'aluminium anhydre se prépare généralement en dirigeant un courant de chlore sec à travers un mélange d'alumine et de charbon chauffé au rouge vif. Le mélange d'alumine et de charbon doit être très intime. A cet effet, après avoir mélangé aussi bien que possible 100 parties d'alumine calcinée avec 40 parties de charbon en poudre ou de noir de fumée, on transforme le mélange en une pâte consistante et épaisse, en y incorporant une quantité convenable d'huile. La pâte est ensuite calcinée au rouge vif dans un creuset couvert et, après refroidissement, divisée en fragments. On l'introduit aussitôt dans une cornue en grès tubulée, dans la tubulure de laquelle est fixé par un lut argileux un tube en porcelaine plongeant jusqu'au fond de la panse; l'extrémité supérieure de ce tube et le col de la cornue font saillie en dehors du fourneau à réverbère dans lequel on chauffe la cornue. Au col on adopte la douille d'un entonnoir en porcelaine fermé à sa partie large par la base d'une cloche tubulée en verre fixée par un lut argileux. Le chlore sec est amené par le tube en porcelaine. Le chlorure d'aluminium, formé d'après la réaction



vient se condenser dans l'entonnoir et la cloche.

En mélangeant à l'alumine, outre le charbon, une proportion convenable de sel marin, on obtient directement le chlorure double aluminico-sodique. On se sert à cet effet de cornues cylindriques verticales en terre réfractaire, chauffées au rouge vif dans toute leur hauteur, dans un

four à foyer latéral; elles ont 1^m,21 de hauteur sur 0^m,18 de diamètre. On les charge par le haut grâce à un large orifice fermé ensuite par un couvercle luté; le chlore arrive par le bas et le chlorure double formé et volatilisé s'échappe avec les gaz par une tubulure latérale supérieure, pour se condenser dans un vase en terre cuite surmonté d'un dôme et muni d'une tubulure pour l'issue des gaz.

On prépare aussi le chlorure d'aluminium par l'action directe du chlore sur le métal obtenu aujourd'hui économiquement par l'électrolyse de la cryolithe fondue.

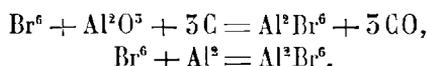
Nous avons vu que le chlorure brut résultant de la préparation décrite plus haut est fréquemment souillé par du fer à l'état de sesquichlorure, Fe³Cl⁶. La volatilité assez grande de ce dernier ne permet pas de le séparer par sublimation. En mélangeant le chlorure impur avec du fer métallique divisé, on ramène le perchlorure de fer à l'état de protochlorure beaucoup moins volatil que le chlorure d'aluminium et qu'une distillation permet d'éliminer.

Par absorption directe du gaz ammoniac par le chlorure d'aluminium anhydre on obtient un composé ammoniacal renfermant AlCl³. 3AzH³ et qui, distillé dans ce courant d'hydrogène, perd 1 molécule d'ammoniac en donnant AlCl³. 2AzH³.

Le chlorure d'aluminium hydraté AlCl³. 3H²O, que l'on obtient aussi en dissolvant la gelée d'alumine dans l'acide chlorhydrique, ne se laisse pas dessécher par la chaleur; il se dégage en effet de l'acide chlorhydrique et il se forme de l'alumine.

Bromure d'aluminium, AlBr³ ou Al³Br⁶. — Anhydre, il se présente sous la forme de paillettes cristallines brillantes, fusibles à 90° en un liquide bouillant entre 265 et 270°. Sa densité de vapeur correspond à la formule double Al³Br⁶.

Il présente avec le chlorure les plus grandes analogies de propriétés et se prépare par les mêmes méthodes :



Iodure d'aluminium, Al³I⁶. — Masse cristalline incolore, fusible à 185° et bouillant vers 400°. On le prépare par combinaison directe du métal avec l'iode. A cet effet, on immerge des feuilles d'aluminium dans du sulfure de carbone et on ajoute peu à peu de l'iode en proportions équivalentes. Après quelque temps de repos on chasse le sulfure de carbone.

On peut aussi diriger des vapeurs d'iode sur le métal chauffé au rouge sombre.

La densité de vapeur de l'iodure d'aluminium correspond à la formule doublé Al^2I^6 .

Mélangée à l'air ou à l'oxygène, la vapeur d'iodure d'aluminium détone avec assez de violence lorsqu'on y fait passer une étincelle électrique ou qu'on en approche une allumette enflammée; il se forme de l'alumine avec mise en liberté d'iode :



Ce fait s'accorde avec les règles de la thermochimie, la formation directe de Al^2O^5 dégageant plus du double de la chaleur de combinaison de l'iodure. Le chlorure et le bromure d'aluminium se comportent d'une façon analogue avec l'oxygène, mais la réaction est moins énergique.

L'iodure d'aluminium se dissout dans l'eau en donnant un hydrate cristallisable $\text{Al}^2\text{I}^6 \cdot 12\text{H}^2\text{O}$; il se dissout également dans l'alcool et dans le sulfure de carbone.

Mis en présence de certains composés organiques chlorés, il donne lieu à la substitution de l'iode ou du chlore et sert à cause de cela comme moyen de transformation et de production des dérivés iodés.

Fluorure d'aluminium, AlFl^5 ou Al^2Fl^6 . — L'alumine calcinée, traitée à chaud par l'acide fluorhydrique gazeux ou liquide, donne un produit insoluble qui, desséché et sublimé dans un courant d'hydrogène et dans un tube en charbon de cornue, se présente sous la forme de trémies volumineuses, composées de rhomboèdres incolores, insolubles dans l'eau et dans les acides et même dans l'acide sulfurique bouillant. Il ne se laisse guère attaquer que par fusion avec un carbonate alcalin.

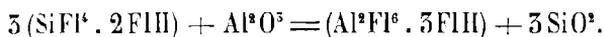
H. Sainte-Claire Deville a obtenu un hydrate de fluorure d'aluminium, $\text{Al}^2\text{Fl}^6 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$, en faisant réagir l'acide hydrofluosilicique étendu sur l'alumine calcinée; il se forme d'abord un hydrofluosilicate d'alumine soluble, $\text{Al}^2\text{Fl}^6 \cdot 3\text{SiFl}^4$, qui par une digestion prolongée avec l'alumine se convertit en silice insoluble et en fluorure d'aluminium hydraté, se séparant en poudre cristalline par évaporation de la liqueur. Lorsque la transformation est complète, le liquide séparé de la silice est neutre. Si on arrête l'opération lorsque celui-ci est encore fortement acide, l'alcool précipite une substance sirupeuse qui ne tarde pas à cristalliser et représente un acide hydrofluoaluminique :



En évaporant le liquide acide séparé de la silice et de l'excès d'alumine on obtient un second acide hydrofluoaluminique, $\text{Al}^2\text{Fl}^6 \cdot \text{FlH} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$, également cristallin.

Il est probable, d'après ces résultats, que les fluorures doubles aluminico-sodique et potassique, $(Al^3F^{16} \cdot 6FNa, Al^3F^{16} \cdot 6FK)$, correspondent à un troisième acide $Al^3F^{16} \cdot 6FIII$, non encore isolé.

L'action de l'alumine sur l'acide hydrofluosilicique semble donc se faire en deux temps; dans le premier, l'aluminium prendrait la place du silicium :



L'acide fluoaluminique ainsi formé réagirait à son tour sur l'alumine, pour donner le fluorure d'aluminium hydraté.

La cryolithe, $Al^3F^{16} \cdot 6FNa$, se rencontre dans un seul gisement naturel, au Groenland, dans le fiord d'Arksak; mais elle y est abondante et y constitue des masses cristallines blanches ou grises. Ses cristaux appartiennent au système anorthique.

Elle se prépare artificiellement en saturant un volume déterminé d'acide fluorhydrique par l'alumine, de manière à le convertir en fluorure d'aluminium. Au produit obtenu on ajoute une quantité d'acide fluorhydrique égale à celle déjà employée, puis on neutralise par le carbonate de soude; la cryolithe se précipite à raison de son insolubilité dans l'eau.

La cryolithe est assez aisément fusible par la chaleur; bouillie avec de la chaux éteinte, elle se convertit en fluorure de calcium et aluminat de soude soluble; l'acide sulfurique la décompose avec dégagement d'acide fluorhydrique et formation de sulfate de soude et de sulfate d'alumine.

On emploie aujourd'hui ce minéral pour préparer l'aluminium métallique par voie de l'électrolyse; il sert aussi comme fondant et à la préparation de l'aluminat de soude.

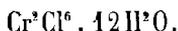
Sesquichlorure de chrome ou chlorure chromique, Cr^3Cl^6 ou $CrCl^5$. — Il cristallise par sublimation en lames brillantes, onctueuses, couleur fleur de pêcher, d'une densité égale à 2,357 ou à 3,03. Il se laisse sublimer dans un courant de chlore, tandis que chauffé au contact de l'air il perd du chlore et se change en oxyde vert.

L'eau froide ne le dissout pas; l'eau chaude le dissout très lentement. Il suffit d'ajouter à l'eau une trace de protochlorure de chrome, $CrCl^3$, pour provoquer une dissolution immédiate; les chlorures d'étain, de fer, de cuivre ($SnCl^3$, $FeCl^3$, $CuCl^2$), ainsi qu'un mélange de zinc et d'acide chlorhydrique, agissent dans le même sens.

Le sesquichlorure anhydre se forme dans les mêmes conditions que celui d'aluminium: action du chlore au rouge sur un mélange intime d'oxyde de chrome et de charbon. Le chlorure de chrome étant moins

volatil que celui d'aluminium, il convient d'opérer dans un tube en porcelaine dont les parties froides postérieures se remplissent d'une masse de cristaux violet-rougeâtre.

La solution aqueuse de chlorure chromique anhydre, ou celle qu'on obtient en dissolvant l'hydrate de chrome dans l'acide chlorhydrique chaud, étant évaporée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, dépose des cristaux verts, très solubles, contenant 12 molécules d'eau :



On a encore signalé l'existence d'autres hydrates à 9 et à 6 molécules d'eau. Par une dessiccation plus avancée à chaud on élimine non seulement de l'eau, mais de l'acide chlorhydrique; il se forme des oxychlorures. Cependant le chlorure chromique hydraté peut être transformé en chlorure anhydre lorsqu'on le chauffe dans une atmosphère de chlore et d'acide chlorhydrique gazeux.

Outre la modification verte de chlorure chromique hydraté, résultant de la solution du chlorure anhydre dans l'eau ou de la solution de la modification verte d'hydrate chromique dans l'acide chlorhydrique, on connaît une modification bleue, que l'on prépare soit en dissolvant dans l'acide chlorhydrique la modification bleue d'hydrate de sesquioxyde, soit par double décomposition entre le sulfate de chrome (modification bleue) et le chlorure de baryum.

Les solutions bleues et vertes des deux chlorures chromiques hydratés se distinguent nettement par un caractère bien tranché. Les solutions bleues traitées par l'azotate d'argent laissent immédiatement précipiter la totalité de leur chlore sous forme de chlorure d'argent; avec les solutions vertes, les deux tiers seulement du chlore sont séparés; l'eau mère filtrée fournit par évaporation spontanée des cristaux contenant $\text{Cr}^2\text{O}^2\text{Cl}^2 \cdot 4\text{ClH} \cdot 10\text{H}^2\text{O}$.

Bromure chromique, Cr^2Br^6 . — A l'état anhydre il offre l'apparence d'écaillés hexagonales vertes par transparence, rouges par réflexion, insolubles dans l'eau. Il se prépare comme le chlorure anhydre.

Le bromure hydraté soluble se prépare en traitant le chromate d'argent par l'acide bromhydrique; la solution concentrée donne des cristaux verts.

Iodure chromique. — Il n'est connu qu'en dissolution à l'état d'hydrate et se prépare comme le bromure hydraté.

Fluorure chromique, Cr^2F^6 . — Masse cristalline verte, fusible et sublimable au rouge en octaèdres réguliers. On l'obtient en dissolvant l'hydrate de chrome dans l'acide fluorhydrique et évaporant à sec.

Chlorure ferrique, sesquichlorure de fer, Fe^3Cl^6 . — Le chlorure

ferrique anhydre, dont la densité de vapeur correspond à la formule double Fe^3Cl^6 , est facilement volatil; il se sublime en tables hexagonales rouge-grenat par transparence, offrant par réflexion les reflets verts des ailes de cantharides. Il attire rapidement l'humidité de l'air, tombe en déliquescence; c'est dire qu'il est très soluble dans l'eau; ses solutions sont jaunes. Il est également soluble en jaune dans l'alcool et l'éther; ces dernières solutions se décomposent sous l'influence de la lumière, le chlorure ferrique est ramené à l'état de chlorure ferreux, l'excès de chlore portant son action sur la matière organique. On le prépare par l'action d'un excès de chlore sec sur du fer chauffé au rouge dans un tube en porcelaine, en dirigeant les vapeurs de chlorure dans une allonge où elles se condensent.

Le chlorure ferrique anhydre absorbe le gaz ammoniac, en donnant une masse rouge, soluble, dont la composition est représentée par la formule $\text{Fe}^3\text{Cl}^6 \cdot 2\text{AzH}^3$; il s'unit également au chlorure de nitrosyle $[\text{Fe}^3\text{Cl}^6 \cdot 2(\text{AzOCl})]$, à l'hydrogène phosphoré $[\text{Fe}^3\text{Cl}^6 \cdot 2\text{PhH}^3]$.

Les solutions aqueuses de chlorure ferrique anhydre, ou celles que l'on obtient en dirigeant un courant de chlore dans une solution de chlorure ferreux, ou en oxydant cette dernière par l'eau régale, donnent par évaporation des cristaux rhomboédriques jaunes, contenant 6 molécules d'eau $\text{Fe}^3\text{Cl}^6 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$, fusibles à 31° .

Il peut aussi se déposer des cristaux à 4 molécules d'eau fusibles à $55^\circ,5$.

Une semblable solution donne avec le cyanure jaune un abondant précipité de bleu de Prusse; mais si, après l'avoir suffisamment diluée, on la maintient quelque temps à 100° en tubes scellés, on voit la nuance jaune clair passer au rouge, qui persiste même après refroidissement. Après avoir subi cette modification, la liqueur ne fournit plus qu'un précipité bleuâtre par le cyanure jaune. Soumise à la dialyse, elle laisse diffuser de l'acide chlorhydrique, tandis que le dialyseur retient une solution d'hydrate ferrique soluble et colloïdal. En maintenant longtemps la température de 100° , la liqueur se trouble et dépose une variété d'hydrate colloïdal insoluble dans une eau chargée d'acide et donnant avec l'eau pure une liqueur transparente, bien qu'elle paraisse trouble par réflexion. Ces phénomènes s'expliquent facilement. En présence de l'eau et sous l'influence de la chaleur le chlorure ferrique se dédouble en acide chlorhydrique et en hydrate ferrique colloïdal, tantôt soluble dans une eau acide, tantôt insoluble si l'opération a été prolongée.

Les dissolutions obtenues en traitant l'hydrate ferrique par l'acide chlorhydrique renferment généralement plus ou moins d'oxyde hydraté dissous à la faveur du chlorure ferrique. En effet, l'hydrate ferrique

gélatineux et récemment précipité se dissout facilement dans une solution neutre de chlorure ferrique. Si celle-ci est assez concentrée, il arrive un moment où le tout se prend en une gelée renfermant $\text{Fe}^{\circ}\text{Cl}^{\circ} \cdot 12\text{Fe}^{\circ}\text{O}^{\circ}\text{Aq}$. Cette gelée se dissout dans un excès d'eau et la solution peut dissoudre une nouvelle quantité d'hydrate. On a pu ainsi associer 20 et même 23 molécules d'hydrate à une seule molécule de chlorure.

Une liqueur renfermant 10 $\text{Fe}^{\circ}\text{O}^{\circ}\text{Aq}$ pour $\text{Fe}^{\circ}\text{Cl}^{\circ}$ peut être desséchée sans que le résidu perde sa solubilité. Avec une proportion plus forte d'hydrate ferrique, la dessiccation entraîne le passage à l'état insoluble. Cette tendance à la production d'oxychlorure rend compte de bien des anomalies présentées par les solutions de chlorure ferrique.

Les agents réducteurs ramènent facilement le chlorure ferrique anhydre ou dissous à l'état de chlorure ferreux : hydrogène naissant, fer, hydrogène sulfuré (avec dépôt de soufre).

On a décrit des chlorures doubles



Ils cristallisent facilement en beaux cristaux rouges par concentration d'une solution contenant $\text{Fe}^{\circ}\text{Cl}^{\circ}$ et ClK ou ClAzH⁶ en excès. L'eau détruit la combinaison.

Bromure ferrique, $\text{Fe}^{\circ}\text{Br}^{\circ}$. — A l'état anhydre il se sublime en cristaux rouge foncé, très solubles, et se prépare par l'action des vapeurs de brome sur le fer métallique. Ses caractères sont très voisins de ceux du chlorure.

Iodure ferrique. — Il n'est connu qu'à l'état d'hydrate incristallisable.

Fluorure ferrique, $\text{Fe}^{\circ}\text{Fl}^{\circ}$. — Pour le préparer anhydre, on opère à peu près comme pour le fluorure d'aluminium. On attaque l'oxyde ferrique calciné par un excès d'acide fluorhydrique liquide et l'on chauffe fortement la masse dans un creuset de platine jusqu'à fusion. Il est plus fusible et aussi volatil que le fluorure d'aluminium et cristallise comme lui en cubes.

En dissolvant l'hydrate ferrique précipité dans l'acide fluorhydrique on obtient une solution incolore qui, par concentration, dépose des cristaux jaunes, peu solubles dans l'eau, $\text{Fe}^{\circ}\text{Fl}^{\circ} \cdot 9\text{H}^{\circ}\text{O}$.

On a décrit divers fluorures ferriques doubles.

Chlorure manganique, $\text{Mn}^{\circ}\text{Cl}^{\circ}$. — Il n'est connu qu'en dissolution. Le sesquioxyde de manganèse hydraté traité à froid par l'acide chlorhydrique donne une liqueur brune très instable, qui, lorsqu'on la chauffe, dégage du chlore et se convertit en solution de chlorure man-

ganeux. La liqueur brune qui se forme au début lorsqu'on attaque le bioxyde de manganèse par l'acide chlorhydrique, contient probablement aussi ce corps.

Tous les corps réducteurs ramènent facilement les solutions de chlorure manganique à l'état de chlorure manganeux.

Bromure et iodure manganiques, Mn^3Br^6 , Mn^3I^6 . — N'ont pas encore été obtenus.

Fluorure manganique, Mn^3F^6 . — L'hydrate de sesquioxyde de manganèse traité par l'acide fluorhydrique donne une solution colorée en rouge foncé, déposant après évaporation spontanée des prismes bruns ou rouge-rubis.

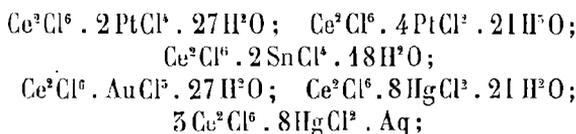
Chlorure cobaltique, Co^3Cl^6 . — N'est connu qu'en solution et se forme en dissolvant le sesquioxyde hydraté dans l'acide chlorhydrique froid. La liqueur brune résultant de ce traitement est très instable et dégage du chlore pour peu qu'on la chauffe.

Bromure, iodure et fluorure cobaltiques, Co^3Br^6 , Co^3I^6 , Co^3F^6 . — Ces corps n'ont pas été obtenus.

Chlorure de cérium, Ce^3Cl^6 . — Anhydre, il forme une masse blanche, fusible et déliquescence, non volatile, que l'on obtient en traitant le sulfure de cérium Ce^2S^3 par un courant de chlore sec, à chaud : le chlorure de soufre se volatilise et le chlorure de cérium reste comme résidu. Il se forme aussi par l'action du chlore sec sur un mélange intime de charbon et d'oxyde chauffé au rouge ; la masse doit être reprise par l'eau, mais, les solutions ne pouvant être desséchées sans qu'il y ait dégagement d'acide chlorhydrique et formation d'un oxychlorure, on doit user de l'artifice qui permet de préparer le chlorure de magnésium anhydre : on ajoute à la liqueur un excès de sel ammoniac ; on évapore et on dessèche le chlorure double, qui par calcination perd le sel ammoniac et laisse un résidu de chlorure anhydre souillé par un peu d'oxychlorure.

Une solution d'oxyde de cérium dans l'acide chlorhydrique cristallise difficilement après concentration à consistance sirupeuse. Les cristaux renferment 14 molécules d'eau, sont déliquescents, solubles dans l'alcool, auquel ils communiquent la propriété de brûler avec une flamme verte, scintillante.

On a décrit divers chlorures doubles cristallisables :



On connaît aussi un oxychlorure $Ce^3O^2Cl^2$: poudre satinée d'une cou-

leur pourpre, obtenue secondairement dans la préparation du cérium par l'action du sodium sur le chlorure anhydre.

Bromure de cérium, Ce^3Br^3 . — Obtenu par les mêmes méthodes que le chlorure. Masse déliquescente, fusible sans altération à l'abri de l'air. Chauffé au contact de l'air, il se transforme en oxybromure en perdant du brome. Les solutions aqueuses concentrées déposent des aiguilles déliquescentes contenant 3 molécules d'eau.

Iodure de cérium, Ce^3I^3 . — Pour le préparer, on dissout l'oxyde cérique dans l'acide iodhydrique; l'iode devenu libre est converti en acide iodhydrique au moyen de l'hydrogène sulfuré et la solution est concentrée en présence d'un excès d'acide iodhydrique; on obtient ainsi des cristaux limpides contenant 9 molécules d'eau, très altérables sous l'influence de la chaleur.

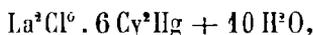
Fluorure de cérium, Ce^3Fl^6 . — L'acide fluorhydrique produit dans les solutions des sels de cérium un précipité amorphe contenant $Ce^3Fl^6 \cdot H^2O$.

Le minéral connu sous le nom d'*hamartite* ou de *fluocérine* peut être envisagé comme un fluocarbonate de cérium et de lanthane.

Chlorure de lanthane, La^3Cl^6 . — Le chlorure de lanthane hydraté se forme facilement par dissolution de l'oxyde dans l'acide chlorhydrique. La liqueur peut être évaporée à sec au bain-marie sans décomposition. La masse reprise par l'eau se dissout entièrement; si au contraire on la calcine, elle perd de l'acide chlorhydrique et donne un oxychlorure qui n'est plus que partiellement dissous par l'eau. Si l'on veut éviter sa formation, il convient de combiner préalablement le chlorure hydraté avec du sel ammoniac: on peut alors sécher et calciner pour chasser le sel ammoniac; le chlorure anhydre fond et se solidifie en une masse radiée, cristalline, incolore.

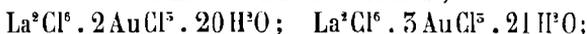
Une solution sirupeuse de chlorure de lanthane neutre dépose de volumineux cristaux tricliniques, non déliquescents, $La^3Cl^6 \cdot 15H^2O$.

Il forme un sel double avec le cyanure de mercure,



cristallisable.

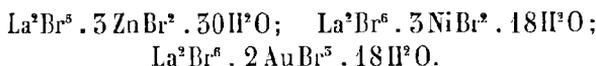
On a décrit les chlorures doubles suivants :



Par l'action du chlore à chaud sur l'oxyde de lanthane il se forme un oxychlorure $La^3O^2Cl^2$; poudre blanche, indécomposable par l'eau.

Bromure de lanthane, La^3Br^6 . — Il cristallise avec 14 molécules d'eau en beaux et volumineux cristaux solubles. On le prépare par l'action de l'acide bromhydrique sur l'oxyde.

On a décrit divers bromures doubles cristallisés :



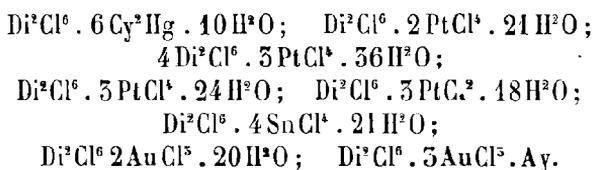
Fluorure de lanthane, $\text{La}^3\text{Fl}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Il se précipite à l'état gélatineux par addition de l'acide fluorhydrique à une solution d'un sel de lanthane; il est presque insoluble dans l'eau.

Chlorure de didyme, Di^2Cl^6 . — Les indications suivantes s'appliquent au didyme non dédoublé en néodyme et praséodyme, qui sont les deux éléments dont il est formé.

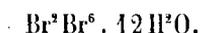
Pour préparer le chlorure de didyme anhydre, on dissout l'oxyde dans l'acide chlorhydrique, on ajoute à la liqueur un excès de sel ammoniac, on évapore à sec et on calcine pour chasser le sel ammoniac. Dans ces conditions il ne se produit pas d'oxychlorure par la réaction du chlorure sur l'eau, surtout si la calcination est effectuée à l'abri de l'air dans un courant d'acide chlorhydrique. Le chlorure anhydre qui reste se présente sous la forme d'une masse rose, fibreuse et cristalline, déliquescente.

Le chlorure hydraté se dépose de ses solutions concentrées en prismes clinorhombiques roses et transparents contenant 12 molécules d'eau, $\text{Di}^2\text{Cl}^6 \cdot 12 \text{H}^2\text{O}$, déliquescents, que la calcination convertit en un oxychlorure pulvérulent et blanc.

On a décrit les sels doubles suivants :



Bromure de didyme, Di^2Br^6 . — Le bromure hydraté cristallise en grands prismes déliquescents contenant 12 molécules d'eau :



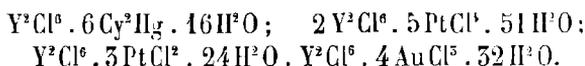
Fluorure de didyme, $\text{Di}^2\text{Fl}^6 \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Précipité gélatineux, formé par l'action de l'acide fluorhydrique sur les sels de didyme.

Chlorure d'yttrium, Y^3Cl^6 . — Obtenu par dissolution de l'oxyde d'yttrium dans l'acide chlorhydrique, il cristallise avec 12 molécules d'eau en prismes aplatis, déliquescents, solubles dans l'alcool. Il se

décompose et donne un oxychlorure blanc lorsqu'on cherche à le dessécher par la chaleur.

Le chlorure anhydre se prépare en calcinant le chlorure double d'yttrium et d'ammonium; il se présente sous la forme d'une masse blanche, cristalline.

On a décrit les sels doubles cristallisés suivants :

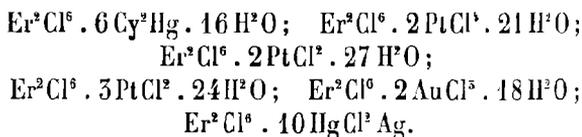


Bromure d'yttrium, Y^2Br^6 . — Il cristallise avec 18 molécules d'eau en aiguilles déliquescentes.

Iodure d'yttrium, Y^2I^6 . — Cristallise en aiguilles déliquescentes.

Fluorure d'yttrium, $\text{Y}^2\text{Fl}^6 \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Précipité amorphe, formé par l'acide fluorhydrique dans les sels d'yttrium.

Chlorure d'erbium, Er^2Cl^6 . — Hydraté, il cristallise en beaux cristaux roses contenant 12 molécules d'eau. Il ressemble en tous points, sauf la couleur, au chlorure d'yttrium. Les chlorures doubles qu'il forme n'ont pas toujours la même composition que ceux d'yttrium :



Bromure d'erbium, Er^2Br^6 . — Il cristallise hydraté avec 18 molécules d'eau en aiguilles déliquescentes.

Iodure d'erbium, Er^2I^6 . — Cristallise en aiguilles déliquescentes brunissant à l'air.

Fluorure d'erbium, $\text{Er}^2\text{Fl}^6 \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Précipité amorphe, obtenu par l'action de l'acide fluorhydrique sur une solution de sel d'erbium.

Chlorure de scandium, Sc^2Cl^6 . — Cristallise d'une solution sirupeuse en aiguilles radiées. Par la dessiccation, il se change en oxychlorure amorphe, pulvérulent.

Chlorure de samarium, $\text{Sm}^2\text{Cl}^6 \cdot 12 \text{H}^2\text{O}$. — Cristaux volumineux, jaunes, très solubles et déliquescents.

Le chlorure double platinique renferme $\text{Sm}^2\text{Cl}^6 \cdot 2 \text{PtCl}^4 \cdot 21 \text{H}^2\text{O}$.

II. SESQUIOXYDES DES MÉTAUX TRIVALENTS DU PREMIER SOUS-GROUPE, M^2O^3 .

Ces sesquioxydes, auxquels on donne généralement le nom d'*oxydes terreux*, jouent le rôle de bases faibles, souvent même celui d'oxydes indifférents, susceptibles de s'unir aussi bien aux bases qu'aux acides.

Fixes et difficilement fusibles, ils offrent chimiquement une grande stabilité; à l'exception des sesquioxides de fer, de manganèse, de cobalt et de nickel, ils ne sont pas réductibles par le charbon ou l'hydrogène, à température élevée.

Oxyde d'aluminium, Al^2O^3 . — L'oxyde d'aluminium ou alumine se rencontre dans le règne minéral, tant à l'état anhydre qu'à l'état hydraté. Anhydre, il porte les noms de corindon, de rubis, de saphir, de topaze orientale, d'améthyste, suivant la coloration que communique aux cristaux naturels la présence de petites quantités d'oxydes étrangers (oxydes de chrome, de cobalt, de manganèse).

L'émeri est une variété d'alumine anhydre, en masses compactes ou grenues, renfermant plus ou moins d'oxyde de fer dont la proportion peut atteindre 30 pour 100, formées par l'agglomération de petits cristaux de corindon.

Les diverses variétés cristallisées, colorées ou non, affectent la même forme, appartenant au système rhomboédrique. La forme la plus ordinaire est celle d'un prisme hexagonal basé. Pour la dureté il ne le cède qu'au diamant et au bore cristallisé; densité 3,9 à 4,1.

L'alumine cristallisée ou corindon artificiel a été obtenue par diverses méthodes. Ebelmen dissolvait l'alumine dans l'acide borique fondu et exposait la masse à l'action prolongée d'une température élevée dans un four à porcelaine. L'acide borique se volatilise lentement, tandis que l'alumine, peu à peu privée de son dissolvant, se sépare en cristaux.

Par l'action des vapeurs de fluorure d'aluminium sur l'acide borique ou la silice, à une température très élevée, il se forme également des cristaux de corindon.

Lorsqu'on chauffe sous pression une solution d'azotate d'alumine, l'oxyde se sépare en petits cristaux microscopiques.

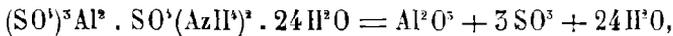
MM. Fremy et Verneuil ont, dans ces derniers temps, publié des faits très importants sur la production artificielle de l'alumine cristallisée, colorée en rouge par des traces d'oxyde de chrome. Ils ont obtenu des cristaux assez volumineux de rubis, ressemblant en tous points au rubis naturel. Leur procédé consiste à chauffer longtemps au rouge un mélange de fluorure de baryum et d'alumine, avec une trace de bichromate de potasse.

Enfin M. Debray a obtenu l'alumine cristallisée en chauffant pendant longtemps dans un creuset de platine un mélange de phosphate d'alumine avec un excès de sulfate de soude ou de potasse.

L'alumine amorphe se précipite sous la forme d'une matière pulvérulente blanche, d'une densité de 3,75, qui devient égale à 3,9 après une forte calcination; insoluble dans l'eau et les acides comme l'alumine cristallisée; fusible seulement à la flamme du chalumeau oxyhydrique.

Le produit fondu devient cristallin par refroidissement et prend les apparences du corindon ou du rubis s'il a été coloré par du bichromate. M. Gaudin a employé le premier cette méthode pour obtenir le rubis artificiel.

L'alumine amorphe se prépare le mieux par la calcination au rouge de l'alun ammoniacal pur :



plus les produits volatils de décomposition du sulfate d'ammoniaque.

On ne peut dissoudre l'alumine amorphe calcinée et l'alumine cristallisée dans les acides étendus qu'après fusion préalable avec un carbonate alcalin. Il se dégage de l'acide carbonique et il se forme un aluminat alcalin, facilement attaqué par les acides minéraux. L'alumine amorphe et anhydre se dissout dans les acides minéraux et les alcalis tant qu'elle n'a pas été soumise à une forte calcination.

L'alumine amorphe fondue avec du bisulfate de potasse est convertie en sulfate d'alumine soluble.

Hydrates d'alumine. — Les solutions des sels d'alumine additionnées d'un léger excès d'ammoniaque donnent un précipité d'hydrate d'alumine en flocons gélatineux qui se dessèche, à la température ordinaire, en une masse cornée demi-transparente, dont la composition est représentée par la formule $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. Dans cet état, l'alumine se dissout aisément dans les acides minéraux étendus et dans l'acide acétique. Cet hydrate chauffé à 300° perd 2 molécules d'eau et à une température plus élevée il se change en alumine anhydre. On obtient un hydrate à 2 molécules d'eau insoluble lorsqu'on soumet l'alumine précipitée à une ébullition prolongée avec l'eau ; sous cette forme il est insoluble dans les acides étendus et dans les alcalis caustiques dissous.

L'alumine hydratée peut être obtenue en solution par deux procédés distincts :

1° On soumet à la dialyse une solution d'oxychlorure d'aluminium (solution de chlorure chargée d'alumine), en renouvelant le liquide aqueux extérieur jusqu'à ce qu'il n'accuse plus la présence du chlore ; le dialyseur ne renferme alors plus qu'une solution d'alumine colloïdale, neutre aux réactifs (Graham).

2° M. Walter Crum a montré que le liquide obtenu en précipitant une solution de 1 molécule de sulfate d'alumine $(\text{SO}^4)^3\text{Al}^2$ par 3 molécules d'acétate de plomb $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Pb}$, débarrassé du sulfate de plomb qu'il peut retenir en dissolution au moyen de l'hydrogène sulfuré et de l'acétate de baryte, peut être envisagé comme une dissolution de biacétate d'alumine et d'acide acétique. Il se laisse en effet dessécher à 37° dans

des vases plats en une masse gommeuse, soluble dans l'eau, contenant $Al^2 \begin{matrix} // \\ // \\ // \end{matrix} (C^2 H^2 O^2)^4$. Une solution étendue de biacétate, ne renfermant que

1 partie d'alumine pour 200 parties d'eau, introduite dans un vase fermé, que l'on maintient au bain-marie à 100° pendant 48 heures au moins, subit des modifications intéressantes. Elle a entièrement perdu la saveur astringente des sels aluminiques; l'acide acétique du biacétate se trouve en liberté; on peut l'éliminer complètement par une ébullition prolongée avec de l'eau, en vase ouvert. Il reste en solution de l'alumine soluble; le liquide peut être amené par concentration à l'état gommeux.

Les alumines solubles obtenues par ces procédés, tout en offrant des caractères communs, se distinguent néanmoins par certaines propriétés. Les deux solutions sont coagulées par addition de très petites quantités d'acides divers, d'alcalis caustiques ou de sels solubles alcalins.

L'alumine soluble de Graham se coagule par la chaleur et la concentration; elle est absorbée par la fibre du coton ou de la laine, s'y fixe en passant à l'état insoluble et devient ainsi apte à s'unir aux matières colorantes, telles que l'alizarine, en donnant des laques analogues à celles que donne la gelée d'alumine. Elle présente de plus une réaction faiblement alcaline et bleuit légèrement le papier de tournesol.

L'alumine soluble de Walter Crum, ou métalumine, se laisse concentrer par évaporation à chaud sans perdre sa solubilité; le résidu de l'évaporation présente une composition répondant à la formule $Al^2 O^5 \cdot 2 H^2 O$. La métalumine serait donc une modification soluble de l'hydrate obtenu par Péan de Saint-Gilles par l'ébullition prolongée avec l'eau de la gelée d'alumine. La métalumine ne fonctionne pas comme mordant susceptible d'attirer les matières colorantes et de se fixer sur les fibres. Il n'offre aucune réaction alcaline.

On trouve dans la nature plusieurs variétés d'alumine hydratée: La gibsite, provenant de Richmont (Massachusetts), où elle accompagne une mine de manganèse; elle y forme des stalactites plus ou moins grossières, dont la surface offre souvent une texture cristalline. On obtient la gibsite artificiellement par l'action lente de l'acide carbonique de l'air sur une solution d'aluminate de potasse; l'hydrargylite de l'Oural, constituant des cristaux nets (prismes réguliers à 6 faces ou à 12 faces du système rhomboédrique). La composition de ces deux variétés répond à la formule $Al^2 O^5 \cdot 3 H^2 O$.

Le diaspore se présente en masses cristallines lamelleuses d'une grande dureté ou en cristaux allongés; sa composition répond à la formule $Al^2 O^5 \cdot H^2 O$.

On donne le nom de *bauxite* à un hydrate d'alumine non cristallisé, ayant l'apparence d'une argile plus ou moins ferrugineuse, trouvé en

masses assez importantes dans le département du Var. Sa composition répond à peu près à la formule $Al^2O^3 \cdot 2H^2O$. On l'utilise dans la préparation de l'aluminate de soude.

Caractères des sels d'alumine. — L'alumine pouvant jouer le rôle de base et d'acide faible, nous avons à examiner les caractères propres à ces deux ordres de sels.

1° Sels où l'alumine est basique, sels d'alumine ordinaires. Incolores, tantôt solubles, tantôt insolubles; les sels solubles ont une saveur astringente désagréable; les sels insolubles, tels que les phosphates, sont pour la plupart solubles dans les acides minéraux.

Les sels solubles ne précipitent ni par l'acide chlorhydrique, ni par l'hydrogène sulfuré; leur réaction est acide.

Le sulfhydrate d'ammoniaque donne un précipité blanc gélatineux d'hydrate d'alumine, avec mise en liberté d'hydrogène sulfuré.

L'ammoniaque précipite de l'hydrate d'alumine à peine soluble dans un excès d'ammoniaque; le peu d'alumine entré en dissolution se sépare en flocons par une ébullition prolongée.

Les carbonates alcalins et le carbonate d'ammoniaque précipitent également l'alumine hydratée insoluble dans un excès de réactif, avec dégagement d'acide carbonique. Le précipité retient cependant une certaine quantité d'acide carbonique, ainsi que de l'alcali, si l'on a fait usage d'un carbonate alcalin fixe.

La potasse et la soude caustique donnent un précipité gélatineux d'hydrate facilement soluble dans un excès de réactif (formation d'aluminate).

Le phosphate de soude donne un précipité de phosphate d'alumine soluble dans les acides minéraux et dans l'acide acétique.

Le carbonate de baryte déplace l'alumine de ses solutions salines. Lorsqu'on fait bouillir une solution d'un sel d'alumine neutre avec un excès d'hyposulfite de soude, il se dégage de l'acide sulfureux et il se précipite un mélange de soufre et d'alumine hydratée en poudre dense et facile à laver.

Les précipités d'alumine obtenus avec le sulfhydrate d'ammoniaque, l'ammoniaque, les carbonates alcalins étant desséchés et chauffés fortement au chalumeau, après humectation avec une solution de nitrate de cobalt, donnent une masse bleu d'azur très franc.

Les sels dans lesquels l'alumine joue le rôle d'acide faible et qui portent le nom d'*aluminates*, sont solubles dans l'eau si la base est un oxyde alcalin, de la baryte et de la strontiane. Les autres aluminates de chaux, de magnésie, etc., sont insolubles.

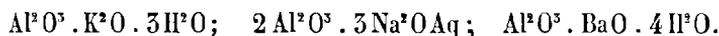
Les aluminates solubles ont une réaction franchement alcaline. Les acides, et même les acides faibles, tels que l'acide carbonique, les décom-

posent avec séparation d'hydrate d'alumine, qu'un excès d'acide redissout en donnant un sel d'alumine ordinaire, à l'exception cependant de l'acide carbonique, qui précipite l'alumine des aluminates solubles, mais sans le redissoudre. Les aluminates alcalins se préparent soit en dissolvant la gelée d'alumine dans une lessive caustique, soit en calcinant un mélange d'alumine anhydre et d'hydrate ou de carbonate alcalin.

Les aluminates solubles de baryte et de strontiane se forment par fusion de l'alumine avec les hydrates correspondants.

Les aluminates de potasse et de baryte ont pu être amenés à l'état cristallisé ; celui de soude est très soluble et ne cristallise pas.

La composition de ces corps est définie et représentée par les formules :



Les aluminates insolubles qui se rencontrent dans la nature à l'état cristallisé (spinelles) ont pour formule générale $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot \text{MO}$.

Sesquioxyde ou peroxyde de fer, Fe^2O^3 . — Ce corps, très important, puisqu'il constitue un des principaux minerais de fer, se montre dans le règne minéral à l'état anhydre et à l'état d'hydrate.

L'oxyde de fer anhydre naturel est tantôt en cristaux ou en masses cristallines (fer oligiste, fer spéculaire), tantôt en masses amorphes (hématite rouge). Les cristaux de fer oligiste appartiennent au système hexagonal (rhomboèdres aplatis parallèlement à la base, prismes hexagonaux, doubles pyramides hexagonales); ils sont brillants, à reflets gris-métallique foncé; densité 6,5. Les variétés compactes sont grises ou rouges; les variétés terreuses sont rouges.

Toutes les espèces de peroxyde anhydre naturel donnent une poudre rouge, infusible au feu d'oxydation, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant.

L'oxyde ferrique amorphe se prépare facilement : par la calcination des hydrates ferriques, du nitrate ferrique, du sulfate ferreux et du sulfate ferrique; avec le sulfate ferreux il se dégage de l'acide sulfureux. Le grillage des pyrites de fer donne également un résidu d'oxyde rouge. On donne plus particulièrement le nom de *colcothar* au produit de la décomposition sèche du vitriol vert.

Deville a obtenu l'oxyde ferrique cristallisé en chauffant l'oxyde amorphe dans un courant de gaz chlorhydrique qui joue le rôle de minéralisateur; les formes réalisées sont celles du fer oligiste.

Au rouge blanc l'oxyde ferrique perd de l'oxygène et se convertit en oxyde magnétique, Fe^3O^4 .

L'oxyde ferrique anhydre, formé par calcination modérée de l'hydrate,

étant porté à une température rouge, présente un phénomène brusque d'incandescence; en même temps il change de propriétés et offre une couleur plus foncée et une moindre facilité à se laisser attaquer par les acides. Un mélange bouillant de 8 parties d'acides sulfurique et de 3 parties d'eau le dissout encore.

Les réducteurs à chaud ramènent d'abord très facilement l'oxyde ferrique à l'état d'oxyde ferreux noir. Pour certains d'entre eux l'action ne va pas plus loin, tandis que pour d'autres elle continue, souvent dans des conditions de température plus intenses, jusqu'à mise en liberté du fer métallique.

Ainsi l'hydrogène entre 280 et 300° ne donne que de l'oxyde ferreux et réduit ce dernier au-dessus de 300°. De même, un mélange de vapeur d'eau et d'hydrogène dans lequel domine la vapeur d'eau ne fournit que du protoxyde, quelle que soit la température; si au contraire l'hydrogène est en excès (4/5 du volume), on obtient du fer métallique.

Un mélange à volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique transforme seulement l'oxyde ferrique en oxyde ferreux.

Hydrates ferriques. — L'hydrate ferrique normal $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, qui se précipite probablement sous forme de flocons rouge-brun gélatineux lorsqu'on ajoute un excès d'alcali caustique à une solution ferrique, est très instable et ne peut être desséché, même dans le vide à la température ordinaire, sans perdre de l'eau. Le résidu ne renferme alors plus que 1,5 molécule d'eau ($2\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$).

L'hydrate précipité maintenu en ébullition avec de l'eau pendant quelques minutes ne retient plus que 1 molécule d'eau $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$, qu'il perd en partie sous l'influence d'une ébullition plus prolongée; chauffé en vase clos avec de l'eau entre 160 et 180°, il se déshydrate entièrement.

En variant les conditions de précipitation de l'hydrate ferrique, on a obtenu des composés renfermant $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$; $3\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$.

- Voici la composition des hydrates ferriques naturels :

Hématite brune, hydrohématite, turgite. . .	$2\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$,
Gœthite.	$\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$,
Léimonite.	$2\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$.

Au point de vue des propriétés chimiques, l'hydrate ferrique paraît offrir au moins deux modifications essentielles : L'hydrate précipité à froid par les alcalis, lavé et séché dans le vide, $2\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, est facilement soluble dans les acides étendus; en présence de l'acide acétique, le cyanure jaune le convertit aussitôt en bleu de Prusse foncé; il se dessèche en fragments durs et cassants qui, par la calcination, donnent

lieu au phénomène d'incandescence dont nous avons parlé plus haut ; l'oxyde anhydre non calciné dérivé de cet hydrate est également soluble dans les acides.

La seconde variété d'hydrate, appelée *hydrate modifié*, prend naissance lorsqu'on chauffe le précédent pendant 7 à 8 heures avec de l'eau à 100°. Il renferme alors $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$; sa couleur passe du jaune ocreux au rouge brique ; l'acide chlorhydrique concentré ne le dissout qu'après une ébullition prolongée ; l'acide azotique bouillant ne l'attaque presque pas ; avec l'acide acétique et le cyanure jaune il ne forme pas de bleu de Prusse ; par la dessiccation il se change en poudre ; la calcination ne donne pas lieu au phénomène d'incandescence signalé plus haut. Mis en contact, après lavage complet, avec une solution étendue d'acide acétique ou d'acide azotique, l'hydrate modifié se répand dans le liquide en formant une pseudosolution, qui paraît limpide par transparence, mais trouble par réflexion. Ces solutions ne possèdent pas les caractères généraux des sels ferriques et précipitent par addition d'un sel alcalin soluble. En chauffant à 100° en tubes scellés des solutions d'acétate ferrique ou d'azotate ferrique basique, on obtient également des liquides troubles par réflexion et d'où les alcalis caustiques précipitent directement de l'oxyde modifié. Le changement peut donc s'effectuer même en présence d'un acide, et la liqueur obtenue renferme non un sel ferrique, mais de l'oxyde modifié amené à un grand état de division. Ces faits expliquent ce qui se passe lorsqu'on chauffe les solutions de chlorure ferrique, qui acquièrent par là la propriété de précipiter par addition de sel marin.

Lorsqu'on soumet à la dialyse le liquide rouge obtenu en dissolvant l'hydrate ferrique dans le chlorure ou en chauffant l'acétate ferrique, l'acide passe entièrement à travers le septum et le dialyseur renferme une solution rouge foncé d'oxyde hydraté, soluble et colloïdal, qui peut être amenée par évaporation à un certain degré de concentration, passé lequel elle se coagule.

Cette liqueur est également coagulée par une trace d'acide sulfurique, une addition d'alcali caustique et de divers sels alcalins. Les acides azotique, chlorhydrique, acétique ne la troublent pas. Le coagulum obtenu dans ces conditions est soluble dans les acides et répond par conséquent à la première modification de l'hydrate ferrique.

En électrolysant une solution d'hydrate ferrique dans le chlorure ferrique, contenant $30 \text{Fe}^2\text{O}^3$ pour Fe^2Cl^6 , M. Magnier de la Source a obtenu une solution presque exempte de chlore, qui a abandonné par évaporation dans le vide un hydrate de composition $2 \text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 3 \text{H}^2\text{O}$.

Suivant M. D. Tommasi, les hydrates ferriques obtenus en précipitant

les sels ferriques par un alcali différent de ceux qui se forment par l'oxydation à l'air de l'hydrate ferreux.

Les premiers sont beaucoup moins stables que les seconds ; ils donnent un oxyde anhydre brun (densité = 5,11), aisément soluble dans les acides. Les seconds fournissent par dessiccation un peroxyde anhydre jaune-rougeâtre, d'une densité égale à 5,95 et très difficilement soluble dans les acides.

Oxyde salin, oxyde de fer magnétique, Fe³O⁴. — L'oxyde de fer magnétique doit son nom à la propriété qu'il a d'être attirable à l'aimant. Certains de ses échantillons présentent de plus la polarité magnétique et constituent de véritables aimants, avec deux pôles : c'est la pierre d'aimant. Il est assez répandu dans la nature, surtout en Suède et en Norvège, et se trouve tantôt en masses compactes, à éclat métallique, tantôt en masses cristallines et en cristaux octaédriques. Sa densité est 5,09. On peut l'envisager comme une combinaison de protoxyde et de sesquioxyde de fer Fe²O³. FeO.

L'oxyde magnétique se forme par la décomposition du sesquioxyde à une haute température, par l'action de la vapeur d'eau sur le fer métallique ou sur le protoxyde chauffés au rouge, dans la combustion du fer dans l'oxygène. L'oxyde dit *des ballitures*, à raison de sa composition élémentaire, peut être envisagé comme un mélange d'oxyde salin et de protoxyde de fer en excès.

Lorsqu'on ajoute de la potasse à une solution contenant un mélange à équivalents égaux de sulfate ferreux et de sulfate ferrique, il se sépare un volumineux précipité gélatineux, vert foncé, que l'on considère comme étant de l'hydrate d'oxyde ferrosferrique.

Dans ses réactions chimiques l'oxyde magnétique se comporte généralement comme le ferait un mélange de protoxyde et de sesquioxyde. Ainsi, en se dissolvant dans les acides, il donne des solutions présentant à la fois les réactions des sels ferreux et celles des sels ferriques.

M. Moissan distingue deux modifications allotropiques d'oxyde magnétique : l'une noire, très magnétique, attaquable par l'acide azotique, d'une densité de 4,86, et que la calcination à l'air transforme en peroxyde, s'obtient en réduisant l'oxyde ferrique par l'hydrogène ou par l'oxyde de carbone à une température comprise entre 350 et 400°.

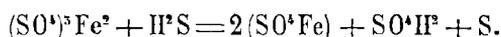
La seconde modification est également noire et magnétique, mais elle est inattaquable par l'acide azotique et inoxydable par calcination à l'air ; densité 5,09.

Un oxyde magnétique, originaire de Prevali en Carinthie, cristallisé en beaux cristaux gris d'acier, a donné à l'analyse une composition répondant à la formule Fe²O³.9FeO.

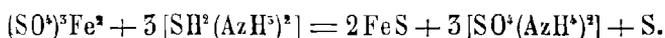
Caractères des sels de sesquioxyde de fer. — Ils sont tantôt

solubles, tantôt insolubles, de couleur jaune clair ou jaune-rougeâtre à l'état hydraté, presque incolores à l'état anhydre. Saveur astringente, rappelant celle de l'encre ordinaire ; leur réaction est acide.

L'acide chlorhydrique ne les précipite pas ; l'hydrogène sulfuré en liqueur acide y développe un trouble blanc laiteux de soufre divisé, résultant de l'action réductrice exercée par ce réactif sur le sel ferrique ramené par lui à l'état de sel ferreux :



Le sulfhydrate d'ammoniaque précipite en noir les sels ferriques en solutions aussi neutres que possible. Ce précipité est un mélange de protosulfure de fer et de soufre :



Ce précipité est insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, facilement soluble dans l'acide chlorhydrique étendu avec dépôt de soufre et dégagement d'hydrogène sulfuré.

La potasse, la soude et l'ammoniaque donnent des précipités gélatino-floconneux, rougeâtres, d'hydrate de sesquioxyde, insolubles dans un excès de réactif. La présence de l'acide tartrique et de quelques autres matières organiques s'oppose à la précipitation du sesquioxyde de fer par les alcalis.

Les carbonates alcalins et le carbonate d'ammoniaque séparent de l'hydrate ferrique en dégageant de l'acide carbonique. Un excès de réactif ne redissout pas le précipité.

Le cyanure jaune donne un précipité de bleu de Prusse.

Le cyanure rouge colore les solutions ferriques en jaune rougeâtre sans les précipiter.

L'acide sulfocyanhydrique et les sulfocyanures alcalins y développent une belle coloration rouge foncé.

L'acétate de soude colore les solutions ferriques en rouge foncé, et si, après addition d'un excès de ce réactif, on porte le liquide à l'ébullition, tout le fer s'en sépare à l'état d'hydrate de sesquioxyde.

Le phosphate de soude donne un précipité jaune-rougeâtre, soluble dans les acides minéraux.

Le tannin colore en noir bleu foncé et précipite les sels ferriques (encre).

Les agents réducteurs, acide sulfureux, hyposulfite de soude, hydrogène sulfuré, zinc métallique, protochlorure d'étain, convertissent les solutions ferriques en solutions ferreuses, offrant tous les caractères de cette classe de sels.

Ferrites. — On donne le nom de *ferrites* aux combinaisons que forme le sesquioxyde de fer avec divers oxydes basiques. L'oxyde magnétique appartient à cette classe et représente du ferrite ferreux. Quelques ferrites, $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot \text{ZnO}$, $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot \text{MgO}$, $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot \text{FeO}$, répondent à la formule simple des spinelles; d'autres, tels que $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 6\text{MgO} \cdot 9\text{H}^2\text{O}$, $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 4\text{CaO}$, ont une composition plus complexe.

En décomposant par la chaleur, au contact de l'air, les oxalates doubles de sesquioxyde de fer et d'oxydes de potassium ou de sodium, on obtient des résidus jaune-verdâtre, que l'eau décompose en dissolvant l'alcali et en laissant de l'oxyde de fer. Ces produits peuvent être envisagés comme des ferrites alcalins.

Les ferrites de chaux, de baryte et de magnésie du premier type, $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot \text{CaO}$; $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot \text{BaO}$; $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot \text{MgO} + 4\text{H}^2\text{O}$, ont été obtenus par voie humide, sous forme de précipités bruns, en ajoutant de l'eau de chaux, de l'eau de baryte ou un lait de magnésie à une solution neutre de chlorure ferrique. Les précipités lavés, séchés et calcinés forment des masses brunes, friables et magnétiques.

En chauffant au rouge blanc un mélange d'oxyde ferrique et de chaux et en laissant refroidir lentement, on a pu former le ferrite de chaux cristallisé en volumineux cristaux à éclat métallique.

Les ferrites de manganèse et de cuivre,



se préparent en précipitant par une quantité limitée de potasse caustique un mélange à équivalents égaux de sel ferrique et de sel de manganèse ou de cuivre; le précipité est ensuite lavé et calciné.

En ajoutant de la potasse caustique à un mélange de 1 molécule de chlorure ferrique et de 4 molécules de chlorure de calcium, on forme, surtout à chaud, un précipité blanc, se desséchant sous la forme d'une poudre légère et amorphe qui ne cède pas trace de chaux à l'eau, même à l'eau sucrée, et qui renferme $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 4\text{CaO}$ (Pelouze). Les acides, même l'acide carbonique, le détruisent en saturant la chaux.

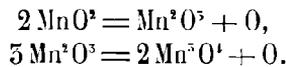
Deville a préparé le ferrite magnésien, $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot \text{MgO}$, cristallisé en octaèdres réguliers, noirs et brillants, en dirigeant un courant de gaz chlorhydrique sec sur un mélange fortement chauffé de peroxyde de fer et de magnésie.

Enfin Ebelmen a réussi à former le ferrite de zinc, analogue de la gahnite (aluminite), en chauffant pendant plusieurs jours au rouge blanc un mélange de peroxyde de fer, d'oxyde de zinc et d'acide borique. La masse, traitée par l'acide chlorhydrique étendu et froid qui dissout du borate de zinc, fournit comme résidu une poudre cristalline composée d'octaèdres noirs.

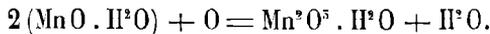
Sesquioxyde de manganèse, Mn^2O^5 . — Il se rencontre dans la nature à l'état anhydre (braunite) et à l'état hydraté (acerdèse).

L'acerdèse ($Mn^2O^5 \cdot H^2O$) est gris foncé presque noir, brillante; on la trouve en cristaux, en masses cristallines et fibreuses. Les cristaux sont des prismes cannelés à 4 ou 8 pans, du système orthorhombique; elle donne une poudre brune.

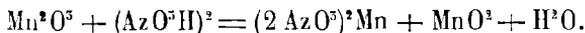
L'oxyde anhydre amorphe a été obtenu en chauffant pendant longtemps au rouge sombre le bioxyde ou le nitrate de manganèse. Chauffé au rouge vif, il perd encore de l'oxygène et se convertit en oxyde rouge intermédiaire Mn^2O^4 :



L'hydrate manganique, $Mn^2O^5 \cdot H^2O$, a été préparé par oxydation au contact de l'air de l'hydrate manganoux :



Lorsqu'on dirige un courant de chlore dans de l'eau froide tenant en suspension du carbonate de manganèse, si l'on arrête l'opération avant la destruction complète du carbonate, la poudre noire, insoluble, lavée avec de l'acide azotique faible, qui enlève l'excès de carbonate, est en grande partie formée d'hydrate manganique mélangé à très peu d'hydrate de bioxyde. L'oxyde manganique anhydre ou hydraté donne très difficilement des sels. Sous l'influence des acides (acides sulfurique et azotique étendus) il fournit un sel manganoux, avec mise en liberté de bioxyde :



Avec l'acide chlorhydrique il dégage du chlore, en fournissant également un sel manganoux.

L'acide sulfurique concentré dissout l'hydrate manganique en se colorant en vert.

Les sels manganiques dont le sulfate et le chlorure sont les seuls représentants sont verts.

L'hydrogène sulfuré les ramène à l'état de sels manganoux, avec dépôt de soufre.

Le sulphydrate d'ammoniaque donne un précipité couleur de chair (protosulfure avec dépôt de soufre).

Les alcalis caustiques, les carbonates alcalins et le carbonate de baryte donnent des précipités bruns d'hydrate manganique.

À ces caractères spéciaux il convient d'ajouter ceux des sels man-

ganeux résultant de la réduction des sels manganiques et les réactions par voie sèche, communes aux deux classes de composés.

Sesquioxyde de cobalt, Co^2O^3 . — Le sesquioxyde de cobalt se prépare à l'état anhydre par la décomposition sous l'influence de la chaleur du nitrate de cobalt, en restant au-dessous du rouge. Au rouge il perd de l'oxygène et se change en oxyde intermédiaire Co^3O^4 , qu'une température plus élevée (rouge blanc) convertit en protoxyde.

On obtient l'hydrate de sesquioxyde en précipitant un sel de protoxyde par un excès de potasse et en dirigeant un courant de chlore dans le liquide tenant en suspension cet hydrate. On peut aussi précipiter un sel cobalteux par un hypochlorite alcalin, en présence d'un excès d'alcali.

L'oxyde anhydre constitue une poudre noire; l'hydrate est également noir-brun.

L'acide sulfurique les convertit à chaud en sulfate de cobalt avec dégagement d'oxygène; l'acide chlorhydrique concentré les dissout avec dégagement de chlore; l'acide chlorhydrique étendu et froid dissout l'hydrate sans perte de chlore, en produisant un sesquichlorure qui se décompose pendant l'évaporation en donnant du chlore et du chlorure de cobalt, $\text{Co}^2\text{Cl}^6 = \text{Cl}^2 + 2\text{CoCl}^2$.

Le sesquioxyde de cobalt se dissout aussi sans décomposition dans l'acide azotique; le sel qui en résulte est plus stable que le chlorure; la potasse et la soude y donnent des précipités floconneux bruns d'hydrate de sesquioxyde.

L'oxyde intermédiaire de cobalt Co^3O^4 prend naissance par la calcination du sesquioxyde au rouge, ou par oxydation à l'air, à la même température, du protoxyde. En chauffant au contact de l'air un mélange de chlorure de cobalt, de sel ammoniac et d'oxalate de cobalt on obtient le même oxyde en octaèdres noirs, microscopiques. Sous cette forme, il est insoluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide azotique, soluble dans l'acide sulfurique concentré.

Sesquioxyde de nickel, Ni^2O^3 . — Il est connu à l'état anhydre et hydraté et se forme dans les mêmes circonstances que les combinaisons correspondantes du cobalt, dont ils se rapprochent beaucoup. L'ammoniaque le dissout avec dégagement d'azote :



L'hydrate de sesquioxyde, obtenu en traitant par le chlore ou le brome l'hydrate de protoxyde, est noir et peut être desséché sous la forme d'une masse noire, que la chaleur transforme en oxyde de nickel, avec dégagement d'eau et d'oxygène.

L'oxyde intermédiaire Ni^3O^3 se forme par l'oxydation du chlorure de nickel entre 350 et 440°

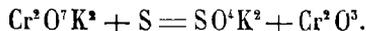
Sesquioxyde de chrome, Cr^3O^3 . — L'oxyde de chrome amorphe fortement calciné se présente sous la forme d'une poudre verte plus ou moins foncée et belle; la nuance varie avec la méthode qui a servi à le préparer; il est insoluble dans l'eau et les alcalis.

L'oxyde anhydre, obtenu en déshydratant avec ménagement l'hydrate de chrome, est soluble dans les acides; fortement calciné, il présente subitement un phénomène d'incandescence très marqué et perd sa solubilité dans les acides. Il existe, d'après cela, au moins deux modifications allotropiques de l'oxyde anhydre.

Non réductible par l'hydrogène, réductible par le charbon à une température élevée.

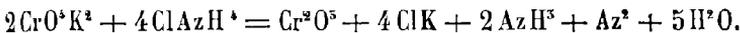
On peut employer les méthodes suivantes pour le préparer :

1° Procédé Lassaigue. On calcine dans un creuset un mélange de poids égaux de soufre et de bichromate de potasse :

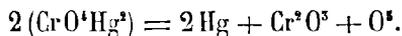


Le sulfate de potasse est éliminé par des lavages prolongés à l'eau. Ce procédé est très économique.

2° On évapore à sec une solution aqueuse de 3 parties de chromate neutre de potasse et de 2 parties de sel ammoniac; le résidu est calciné dans un creuset fermé et le chlorure de potassium qui reste mélangé à l'oxyde de chrome est facilement éliminé par lavage à l'eau :



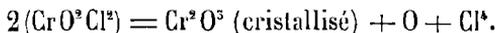
3° La calcination du chromate mercurique CrO^3Hg^2 fournit un résidu d'oxyde de chrome offrant une belle teinte verte :



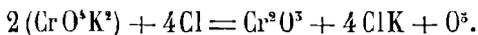
4° On peut aussi chauffer fortement un mélange intime de 4 parties de bichromate de potasse et de 1 partie d'amidon; il reste de l'oxyde de chrome et du carbonate de potasse. Ce dernier sel est éliminé par lavage et le résidu est calciné à l'air pour brûler les traces de charbon avec lesquelles il est mélangé.

On a obtenu l'oxyde cristallisé, en cristaux brillants, vert-noirâtre, isomorphes avec ceux du corindon, dont ils possèdent la dureté; densité = 5,21. Deux procédés conduisent à ce résultat. D'après Wœhler, on dirige lentement les vapeurs du chlorure de chromyle à travers un tube en porcelaine chauffé au rouge. Les cristaux d'oxyde formés par la décomposition du chlorure de chromyle se déposent contre les parois du

tube, auxquelles ils adhèrent fortement :



M. Fremy arrive au même résultat en dirigeant un courant de chlore sec sur du chromate de potasse neutre chauffé au rouge :



L'oxyde de chrome anhydre, insoluble dans les acides et dans les alcalis, ne peut guère être amené sous forme soluble que par oxydation à température élevée en présence d'un alcali ou d'un oxyde alcalino-terreux ; il se transforme alors en chromate soluble qui, réduit par un agent réducteur convenable (acide sulfureux, alcool et acide sulfurique), fournit un sel de chrome soluble.

Hydrates de chrome. — Les hydrates de chrome, obtenus en précipitant par l'ammoniaque une solution d'un sel de sesquioxyde de chrome, diffèrent par certains caractères, suivant que l'on décompose par l'ammoniaque caustique un sel de chrome modification verte ou un sel de chrome modification violette. Avec les sels verts ne contenant pas d'alcali, l'ammoniaque donne un hydrate bleu clair qui, séché au-dessus de l'acide sulfurique, renferme $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$. Dans le vide on élimine 5 molécules d'eau. A 200° l'hydrate $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ perd encore 3 molécules d'eau ; le résidu $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$, chauffé au rouge, se transforme avec incandescence en oxyde anhydre insoluble dans les acides.

L'hydrate chauffé à 200° au contact de l'air absorbe de l'oxygène et se transforme en un oxyde intermédiaire de couleur foncée et que l'acide chlorhydrique attaque avec dégagement de chlore.

Le précipité que donne l'ammoniaque dans les sels violets se distingue du précédent par sa couleur bleu-violacé, par sa solubilité dans l'acide acétique et dans un excès d'ammoniaque.

La solution ammoniacale se forme lentement à froid par digestion prolongée ; elle est rouge-violacé et se trouble par l'ébullition en déposant l'hydrate de chrome sous forme insoluble dans l'ammoniaque.

Les deux variétés d'hydrate de chrome se dissolvent à froid dans un excès de potasse ou de soude caustique. La solution est verte ; portée à l'ébullition, elle laisse déposer tout l'oxyde à l'état anhydre et insoluble dans les alcalis.

Graham a obtenu un oxyde de chrome soluble et colloïdal par la dialyse d'une solution d'hydrate de chrome dans le chlorure. La liqueur est colorée en vert foncé ; elle peut être portée à l'ébullition ou étendue d'eau sans qu'il y ait coagulation, mais une trace de sel alcalin la précipite.

On employait depuis longtemps une matière colorante d'un beau vert lumière, à base de chrome, fabriquée par Pannetier par un procédé secret. On doit à M. Guignet la connaissance de la composition et du mode de formation de ce vert, fabriqué depuis en grand sous le nom de *vert Guignet*. Un mélange de 1 partie de bichromate de potasse et de 3 parties d'acide borique, transformé en pâte au moyen d'une quantité suffisante d'eau, est, après dessiccation, porté à une température de 500° dans un four à réverbère. La masse se boursoufle en dégageant de l'oxygène et, si l'on arrête l'opération au moment convenable, le résidu vert foncé, composé de borate de chrome et de borate de potasse, se décompose par l'eau bouillante en acide borique qui se dissout avec le borate alcalin et en un hydrate de chrome particulier, $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, d'une belle teinte verte, qui n'est pas altérée par la lumière artificielle. Cet hydrate se dissout difficilement dans les acides ; il est insoluble dans les alcalis.

Caractères des sels de chrome. — Les sels solubles offrent en solution deux modifications, l'une verte, l'autre violette. Les sels verts prennent naissance par l'ébullition des solutions violettes ; réciproquement, les solutions vertes conservées à la température ordinaire passent au violet au bout d'un temps plus ou moins long, suivant la nature de l'acide. Ainsi la solution verte de nitrate de chrome devient violette à froid, surtout en présence d'un petit excès d'acide azotique. La modification violette se sépare en cristaux, tandis que les solutions neutres sont incristallisables.

L'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré ne précipitent pas les solutions chromiques.

En liqueur neutre le sulfhydrate d'ammoniaque donne un précipité d'hydrate de chrome, avec mise en liberté d'hydrogène sulfuré, même en présence d'un sel ammoniacal.

La potasse et la soude précipitent à froid de l'hydrate soluble en vert dans un excès d'alcali ; la solution portée à l'ébullition ne tarde pas à se troubler et à déposer tout l'oxyde dissous.

L'ammoniaque caustique donne un précipité vert-bleuâtre ou bleu-violacé d'hydrate, soluble en partie dans un excès d'ammoniaque ; la liqueur filtrée, rouge-violacé, se décolore par l'ébullition en déposant tout son oxyde.

Les carbonates alcalins et le carbonate d'ammoniaque précipitent de l'hydrate de chrome soluble dans un excès de réactif.

La présence de l'acide tartrique empêche la précipitation de l'oxyde de chrome par les alcalis.

Les meilleurs caractères des sels de chrome sont fondés sur la transformation facile du sesquioxyde en acide chromique, dans certaines

conditions. On peut procéder par voie sèche ou par voie humide.

Voie sèche. — On chauffe au rouge sur une lame de platine un mélange de sel de chrome ou d'oxyde de chrome, de potasse caustique et de chlorate de potasse. On obtient une masse fondue jaune, qui fournit une solution jaune; celle-ci, neutralisée par l'acide acétique, précipite en jaune par l'acétate de plomb (chromate de plomb).

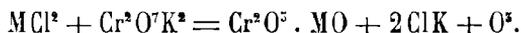
Voie humide. — On chauffe le sel de chrome (une parcelle) avec un excès de lessive de potasse caustique additionnée de bioxyde de plomb. Le liquide jaune filtré, neutralisé ou rendu acide par l'acide acétique, donne un précipité jaune de chromate de plomb insoluble dans l'acide acétique.

Fondus dans du borax à la flamme du chalumeau, les sels de chrome donnent une perle d'un beau vert, qui ne change pas de couleur dans le feu de réduction.

Chromites. — On connaît diverses combinaisons de sesquioxyde de chrome avec des oxydes métalliques, dans lesquelles le sesquioxyde de chrome joue le rôle d'acide faible, comme l'alumine dans les aluminates.

Le fer chromé, $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot \text{FeO}$, qui représente le minerai de chrome le plus abondant, appartient à cette classe de composés. On le trouve dans la nature en octaèdres réguliers ou en masses cristallines compactes, noires, à éclat demi-métallique (Norvège, Hongrie, Grèce, Asie Mineure, Nouvelle-Calédonie). Il est infusible et inattaquable par les acides. Le meilleur moyen d'attaque de ce minerai consiste à l'oxyder en présence d'un alcali ou d'un oxyde alcalino-terreux, à température élevée, de manière à convertir le sesquioxyde de chrome en chromate soluble, se laissant séparer du peroxyde de fer insoluble.

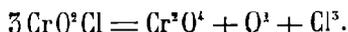
En fondant les chlorures anhydres de fer, de magnésium, de zinc, de cuivre, de baryum avec du bichromate de potasse, on obtient les chromites correspondants sous la forme de poudres cristallines :



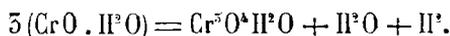
On peut aussi fondre avec de l'acide borique un mélange d'oxyde de chrome et de l'oxyde métallique que l'on veut y combiner. Le produit cristallise en octaèdres au sein du fondant :



Le chromite de chrome, $\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot \text{CrO}$ ou Cr^3O^4 , a été obtenu par la décomposition des vapeurs de chlorure de chromyle au rouge, à une température inférieure à celle qui donne le sesquioxyde :



L'hydrate de protoxyde de chrome au contact de l'eau se change en hydrate d'oxyde intermédiaire, en dégageant de l'hydrogène :



Terres rares.

Sous le nom de *terres rares* on désigne un certain nombre de sesquioxides métalliques, assez voisins les uns des autres par leurs propriétés chimiques, que l'on rencontre simultanément dans divers minéraux rares, associés aux acides silicique, titanique, niobique, tantalique, ou sous forme de fluorures.

Ces terres ont déjà fixé l'attention des chimistes à la fin du siècle dernier (Gadolin). Depuis elles ont fait l'objet de nombreux travaux, poursuivis jusqu'à nos jours. Leur séparation, rendue très délicate à cause des grandes analogies de ces corps, a successivement exercé la sagacité de Klaproth, d'Hisinger, de Berzelius, de Mosander, de Berlin, de Bœhr et Bunsen, de Clève et Hoeglund, de Marignac, de Delafontaine, de Lecoq de Boisbaudran, de Nilson, de Soret, de Lawr. Schmith, d'Auer de Welsbach, de Demarçay, etc. Cette longue énumération montre combien est difficile la solution de la question. A mesure que les moyens de séparation des divers oxydes mélangés dans les minéraux se multipliaient et se perfectionnaient, on arrivait à augmenter la liste des espèces distinctes, en dédoublant des oxydes considérés auparavant comme des composés définis, en rectifiant des erreurs, en faisant disparaître des espèces admises jusqu'alors, en montrant qu'elles devaient être envisagées comme des mélanges d'autres espèces connues.

A l'heure qu'il est, ce long et pénible travail n'est pas encore entièrement terminé et la lumière n'est pas faite dans toutes les parties. Nous n'insisterons pas sur celles qui sont encore en voie d'évolution et nous nous contenterons de décrire les corps dont l'existence ne semble plus douteuse.

Les minéraux qui renferment ces terres sont en général assez rares ; en voici l'énumération, avec indication de leur origine et de leur composition, telle qu'elle résulte des analyses les plus récentes.

1^o La célite, relativement assez abondante, que l'on trouve dans le gneiss de Bœstnaes en Suède, se laisse envisager comme un hydro-silicate répondant à la formule $3\text{SiO}^2 \cdot 2\text{M}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, dans laquelle M^2O^3 représente un mélange de sesquioxides de cérium, de lanthane et de didyme, avec 60 pour 100 environ d'oxyde de cérium.

2^o L'orthite, trouvée au Groenland, est un silicate d'alumine contenant 12 pour 100 d'oxydes de cérium et de lanthane.

3° La gadolinite se trouve disséminée dans le granite d'Ytterby en Suède et de Brevig en Norvège : silicate hydraté d'yttria, d'erbine, de cérium, de didyme, de lanthane, de glucinium, de chaux, d'oxyde de fer.

La gadolinite d'Ytterby contient, d'après les analyses de M. Koenig :

SiO ³	22,61	Di ² O ⁵	8,58
Y ² O ⁵	54,64	La ² O ⁵	5,21
Er ² O ⁵	2,95	GlO.	6,96
Ce ² O ⁵	2,86	CaO, FeO, H ² O. .	17,78

4° La samarskite, rencontrée à Miosk dans l'Oural et dans la Caroline du Nord, contient, outre les oxydes de fer, de manganèse et d'urane (Ur²O⁵), de l'yttria, de l'erbine et de l'oxyde de cérium, associés à de l'acide niobique et aussi à de l'acide tantalique (samarskite de la Caroline du Nord).

5° L'euxénite d'Arendal est un titano-niobate d'yttria, d'erbine et d'oxyde de cérium.

6° L'yttrotitanite représente un silico-titanate de chaux et d'yttria.

7° La fluocécrite est du fluorure de cérium, avec un peu d'yttrium. Elle a été trouvée à Finbo, dans une gangue de quartz et d'albite.

8° L'yttrocécrite se compose de fluorure de calcium, avec 15 pour 100 de cérium et de lanthane et 8 pour 100 d'yttrium.

Les sels de ces diverses terres (sesquioxydes de cérium, lanthane, didyme, erbium, yttrium, ytterbium, scandium, etc.) présentent des caractères analytiques très voisins.

Ils ne précipitent ni par l'acide chlorhydrique, ni par l'hydrogène sulfuré. Le sulfhydrate d'ammoniaque, les sulfures alcalins, la potasse caustique donnent des précipités d'hydrates blancs, gélatineux, insolubles dans un excès d'alcali. Ces hydrates absorbent l'acide carbonique de l'air et décomposent les sels ammoniacaux.

Les carbonates alcalins donnent des précipités de carbonates, généralement solubles dans un excès de réactif. Les sulfates sont le plus souvent plus solubles à froid qu'à l'ébullition ; les oxalates sont pour la plupart insolubles.

Les méthodes de séparation dont on a fait usage avec plus ou moins de succès sont les suivantes : 1° parmi les sulfates doubles à base de potasse qu'ils peuvent donner, les uns sont à peu près insolubles, surtout en présence d'un excès de sulfate de potasse, tandis que les autres sont solubles ; 2° certains formiates sont insolubles, d'autres sont solubles ; 3° leurs nitrates soumis à une calcination ménagée se décomposent plus ou moins vite, en donnant d'abord des sous-nitrates solubles

à chaud et cristallisables, puis des sous-nitrates insolubles et enfin de l'oxyde; 4° en fractionnant la précipitation des hydrates par l'ammoniaque, on déplace d'abord de préférence l'un des oxydes avant les autres; 5° on soumet certains sels ou sels doubles contenant un mélange des terres à des cristallisations fractionnées.

Avec ces procédés la séparation n'est jamais immédiate et les opérations doivent être répétées un grand nombre de fois. Comme moyens de contrôle, pour suivre la marche du fractionnement et les progrès de la séparation d'un produit défini et unique, on tire parti de l'examen spectroscopique (étude du spectre d'absorption : les solutions de certains de ces métaux, néodymé, praséodyme, samarium, erbium, dysprosium, donnent des spectres d'absorption caractéristiques; — étude des raies fournies par l'étincelle d'induction éclatant à la surface d'une solution de chlorure). Un second moyen de contrôle est donné par la détermination des équivalents déduits de l'analyse ou de la synthèse des sulfates, opération qui peut être effectuée très rapidement. Les métaux des terres rares possèdent, en effet, des poids atomiques assez distincts, depuis le scandium dont le poids atomique est 44, jusqu'à l'erbium dont le poids atomique se rapproche de 166.

Pendant longtemps on a attribué à ces éléments des poids atomiques correspondant, pour les oxydes, à la formule M_2O des oxydes à métaux bivalents. Mais la mesure de la chaleur spécifique de ceux de ces métaux qu'on a pu isoler à l'état de pureté, confirmant les conclusions tirées par Mendelejeff de la loi de périodicité et par Clève de la discussion des analyses d'un grand nombre de composés, a conduit à faire adopter pour les oxydes le type $M_{2/3}O^5$ et pour les métaux des poids atomiques déduits de ce type.

En développant quelques exemples de séparation des terres rares dans lesquels on fait usage des procédés les plus efficaces et les plus courts pour atteindre le but, nous donnerons une idée plus complète des méthodes employées et des difficultés qu'elles présentent.

I. TRAITEMENT DE LA CÉRITE; EXTRACTION DES TERRES RARES (OXYDES DE CÉRUM, DE LANTHANE, DE PRASÉODYME ET DE NÉODYME. — *Attaque du minerai.* — On se servira avec avantage du procédé indiqué par Marignac; il permet de séparer assez rapidement d'avec les parties inutiles le mélange des terres rares. La cérite broyée est mélangée dans une capsule en porcelaine avec de l'acide sulfurique concentré, étendu d'un peu d'eau, de manière à en former une pâte épaisse. Ce mélange étant chauffé, il se manifeste bientôt une vive réaction; la masse s'échauffe beaucoup et blanchit, une partie de l'acide sulfurique se réduit en vapeur et au bout de quelques minutes il ne reste plus qu'une poudre blanche et sèche. On l'introduit dans un creuset que l'on chauffe long-

temps à une température inférieure au rouge, mais suffisante pour chasser la plus grande partie de l'acide en excès. Après refroidissement on délaye la poudre dans l'eau froide, en ayant soin de ne l'y ajouter que par petites portions et en agitant le liquide, de manière que celui-ci ne s'échauffe point et que le produit ne s'agglomère pas. Les sulfates se dissolvent et laissent un résidu composé essentiellement de silice colorée en rouge par de l'oxyde de fer.

On filtre la dissolution et on la porte à l'ébullition, ce qui en précipite la plus grande partie des sulfates de cérium, de lanthane et de didyme, beaucoup moins solubles à 100° qu'à froid, dans un état de pureté déjà assez grand.

Les eaux mères séparées des sulfates précipités à chaud ne renferment plus grand'chose; on peut en retirer ce qui reste de sulfates des terres rares en saturant le liquide par du sulfate de potasse. Il se forme alors un dépôt de sulfates doubles, à peu près insolubles dans une solution de sulfate de potasse. Le mélange des sulfates est purifié par une nouvelle dissolution dans l'eau à 5 ou 6° de ces sels séchés à 200°, suivie d'une seconde précipitation par l'ébullition.

Finalement on redissout dans l'eau froide et on précipite ces terres sous forme d'oxalates insolubles, au moyen de l'oxalate d'ammoniaque. Les oxalates lavés et séchés donnent après une forte calcination un mélange d'oxydes.

Debray mélange 500 grammes de cérîte finement pulvérisée avec 500 grammes d'eau et ajoute, en remuant convenablement, 575 grammes d'acide sulfurique concentré; la masse s'échauffe beaucoup. On évapore jusqu'à production de vapeurs sulfuriques, en évitant que la masse n'adhère au fond du vase. Après refroidissement on verse petit à petit le produit dans 5 à 6 litres d'eau à zéro. Le liquide est filtré et précipité par un courant d'hydrogène sulfuré, afin d'éliminer le cuivre, le bismuth, le molybdène et les autres métaux précipitables par ce réactif. Après filtration, les oxydes terreux de la cérîte sont précipités au moyen d'une solution concentrée d'acide oxalique. Les oxalates sont convertis en nitrates au moyen de l'acide azotique concentré et chaud.

La séparation des oxydes peut se diviser en trois phases :

1° Séparation de l'oxyde de cérium ;

2° Séparation du lanthane d'avec le didyme ;

3° Séparation des deux éléments qui forment par leur réunion l'ancien didyme.

Les deux dernières phases peuvent et même doivent être en pratique réalisées simultanément, la présence du lanthane rendant plus facile le dédoublement de l'oxyde de didyme en oxydes de praséodyme et de néodyme.

La première phase est la plus facile à effectuer. On peut se servir à cet effet soit du procédé Mosander, soit du procédé Debray qui donne les résultats les plus rapides et les plus complets.

Procédé Mosander pour isoler l'oxyde de cérium. — Il consiste à dissoudre dans l'acide nitrique les oxydes mélangés, à évaporer à siccité et à calciner le résidu; après quoi on traite la masse d'oxydes par l'acide nitrique étendu de 800 fois son poids d'eau, qui dissout les oxydes de lanthane et de didyme, en laissant le peroxyde de cérium qui a pris naissance. Cette méthode réussit très bien; une précaution indispensable pour le succès de l'opération, c'est d'éviter la présence de l'acide sulfurique qui accompagne souvent les oxydes lorsqu'ils ont été obtenus en précipitant les sulfates par l'ammoniaque ou la potasse; on peut dans ce but ajouter peu à peu du nitrate de baryte dans la dissolution des nitrates, jusqu'à ce que tout l'acide sulfurique soit précipité.

Du reste, quand on se propose seulement d'obtenir de l'oxyde de cérium pur et non d'extraire la totalité de celui que renferme le mélange, il est bon, après avoir traité les oxydes par de l'acide azotique au centième, de faire digérer le résidu avec de l'acide plus concentré pour enlever les dernières traces de lanthane et de didyme qui se dissolvent avec une petite quantité d'oxyde de cérium. Dans tous les cas, on ne doit pas s'en tenir à ce premier traitement: il faut redissoudre l'oxyde de cérium ainsi obtenu, le précipiter par le carbonate ou l'oxalate d'ammoniaque, laver et calciner le précipité, puis le traiter à nouveau par l'acide nitrique.

Procédé Debray pour isoler l'oxyde de cérium. — Le mélange des nitrates secs est additionné de 8 à 10 fois son poids de salpêtre en poudre et le tout est maintenu pendant longtemps à une température un peu supérieure à celle de la fusion du salpêtre (550 à 550°), tant qu'il se dégage des vapeurs nitreuses. Dans ces conditions, le nitrate de cérium se décompose seul, en se transformant en peroxyde Ce^2O^3 , tandis que les nitrates de lanthane et de didyme restent mélangés au nitrate de potasse. Après refroidissement on traite par l'eau acidulée à l'acide nitrique, pour dissoudre le nitrate de potasse et les nitrates de lanthane et de didyme et transformer en nitrates neutres le peu de nitrates basiques de ces métaux formés. Pour purifier complètement l'oxyde de cérium, on le retransforme en nitrate. A cet effet, on le traite par l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, on étend d'eau et on convertit le bioxyde en sesquioxyde au moyen de l'acide sulfureux; on précipite ensuite la liqueur par l'acide oxalique; l'oxalate de cérium est traité par l'acide azotique et l'azotate desséché est de nouveau mélangé à 8 ou 10 parties de nitrate de potasse; le tout est maintenu en fusion vers

350° pendant un certain temps. On reprend par l'eau; le résidu se compose d'oxyde de cérium pur.

La première solution contenant les nitrates de lanthane et de didyme avec un grand excès de nitrate de potasse est évaporée à sec; le résidu est refondu à 350° pour éliminer les dernières traces de cérium, qui se sépare à l'état insoluble lorsqu'on traite le produit refroidi par l'eau.

De même qu'il est facile de préparer de l'oxyde de cérium pur, exempt de lanthane et de didyme, on peut obtenir le mélange des oxydes des deux derniers métaux exempt de cérium.

Si l'on a suivi la méthode de Mosander, on évapore à siccité la dissolution opérée par l'acide nitrique très étendu, on calcine le résidu et l'on reprend de nouveau par de l'acide nitrique étendu d'au moins 200 fois son poids d'eau; ou bien, si l'on a suivi la méthode de Debray, on évapore, comme nous l'avons déjà dit, la solution contenant les nitrates de potasse, de lanthane et de didyme séparée de l'oxyde de cérium, on dessèche le résidu et on le maintient fondu à nouveau à 350°, ce qui occasionne la décomposition du nitrate cérique qui avait échappé à la première fusion, et l'on répète cette série de traitements tant qu'il se sépare quelque chose. Arrivé à ce point, les deux oxydes de lanthane et de didyme étant débarrassés de toute trace de cérium, on n'a plus qu'à réaliser la séparation des deux oxydes. Ce dernier problème présente une tout autre difficulté que le premier. On peut encore par les anciennes méthodes, avec de la patience et une quantité suffisante de matière, séparer de l'oxyde ou un sel de lanthane purs, exempts de didyme, mais la purification complète du didyme et son dédoublement en praséodyme et néodyme n'ont pu être réalisés que grâce à des méthodes toutes spéciales.

Séparation du lanthane exempt de didyme. — Procédé Mosander. — Ce procédé repose sur la différence de solubilité des sulfates de ces oxydes à diverses températures. Tous deux sont très solubles dans l'eau à 5 ou 6° et se précipitent en grande partie par une plus forte chaleur. Mais le sulfate lanthanique se précipite déjà d'une dissolution concentrée à une température inférieure à 50°, tandis que le sulfate de didyme reste presque en entier dans la liqueur et ne s'en sépare que sous l'influence d'une température plus élevée. Cette propriété permet d'obtenir du sulfate lanthanique parfaitement pur, pourvu que l'on opère sur une quantité de sel suffisante pour pouvoir répéter un grand nombre de fois ces opérations.

Après avoir converti les oxydes en sulfates, on calcine ceux-ci au rouge sombre pour les rendre anhydres, on les pulvérise, puis on les projette peu à peu dans 5 à 6 fois leur poids d'eau, en ayant soin d'agiter continuellement le liquide et de le maintenir froid par immersion du vase

dans de l'eau à zéro; l'hydratation du sulfate produit, en effet, un assez grand dégagement de chaleur. La dissolution filtrée est abandonnée pendant quelques heures à une température comprise entre 50 et 55°. Le sulfate de lanthane se précipite en petits cristaux incolores, que recouvre la dissolution colorée en rose de sulfate didymique. On décante, on lave les cristaux avec un peu d'eau, puis on les calcine de nouveau, et l'on recommence la même opération. Il faut prolonger assez cette série pour que la dernière eau mère évaporée à sec laisse un résidu parfaitement incolore. On comprend qu'à chaque traitement nouveau il reste du sulfate de lanthane dans l'eau mère et dans l'eau de lavage, de sorte que le poids du produit diminue rapidement à mesure que sa pureté augmente.

Il y a avantage, d'après Marignac, lorsqu'on veut procéder à la séparation du lanthane d'avec le didyme par cristallisation fractionnée des sulfates, à opérer une première séparation très imparfaite, il est vrai, de leurs oxydes, en les dissolvant dans un grand excès d'acide azotique et en déterminant plusieurs précipités successifs, dans cette dissolution acide, par l'addition d'acide oxalique. Les premiers précipités sont beaucoup plus colorés en rose et plus riches en didyme que les derniers et la séparation des sulfates par cristallisation s'exécute bien plus rapidement lorsque l'un des oxydes est déjà en grand excès par rapport à l'autre. Après avoir séparé, comme nous l'avons vu tout à l'heure, une certaine quantité de sulfate de lanthane exempt de didyme, les diverses eaux mères retiennent du sulfate de didyme mélangé à plus ou moins de sulfate de lanthane. Soumise à une évaporation lente, à une température de 40 à 50°, elles donnent naissance à d'assez gros cristaux, d'un rose vif, de sulfate de didyme, mélangés d'une grande quantité de petits cristaux, d'un rose plus clair. Il faut opérer des triages et répéter un grand nombre de fois cette séparation par cristallisation, en s'armant de patience et en opérant sur assez de matière.

Lorsque les deux sulfates sont en proportions relatives telles, que la cristallisation des sulfates ne donne plus de résultats, on peut pousser plus loin la séparation en convertissant les sulfates en oxydes, par précipitation à chaud, au moyen du carbonate de soude.

Les oxydes fortement calcinés sont mis en contact pendant longtemps, à la température ordinaire, avec une très grande quantité d'eau contenant moins d'acide azotique qu'il n'en faudrait pour les dissoudre entièrement; on obtient ainsi une solution peu colorée, riche en oxyde lanthanique; le résidu dissous à son tour dans un excès d'acide nitrique fournit une dissolution plus colorée et plus riche en oxyde de didyme.

Conformément à ce résultat, qui indique pour l'oxyde de didyme une tendance basique moins prononcée que pour l'oxyde de lanthane, on

peut arriver à la séparation des deux oxydes par des précipitations fractionnées faites sur les solutions des nitrates avec l'ammoniaque très étendue; l'hydrate de didyme se sépare en premier. Le fractionnement doit être répété un grand nombre de fois, en procédant méthodiquement, de manière à accumuler d'un côté le didyme et de l'autre le lanthane. C'est là encore une opération longue et pénible.

On peut aussi provoquer une séparation partielle des deux oxydes en partant des oxalates; ceux-ci sont insolubles dans l'eau et très peu solubles dans les acides étendus. Ces oxalates chauffés avec une grande quantité d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau se dissolvent complètement et se précipitent ensuite par l'évaporation de la liqueur; mais on constate que les premiers précipités sont plus colorés en rose que les derniers. En les fractionnant méthodiquement par solution dans l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, on peut donc obtenir un mélange riche en oxyde de didyme et un autre riche en oxyde de lanthane.

Méthode de M. Auer de Welsbach permettant de séparer le lanthane du didyme et de partager le didyme en praséodidyme et en néodyme. — Cette méthode, publiée en 1885, est certainement celle qui donne les résultats les plus complets et les plus rapides. Elle repose sur les différences de solubilité dans l'acide nitrique étendu des nitrates doubles de didyme et d'ammoniaque et de lanthane et d'ammoniaque. Le sel double lanthanique est très notablement moins soluble que le sel double didymique. Comme point de départ on prend le mélange des nitrates de lanthane et de didyme, tel qu'on l'obtient par le traitement de la célite, après élimination de l'oxyde de cérium par les procédés Mosander ou Debray. Du reste la présence d'une petite quantité de nitrate cérique est sans inconvénient.

La présence du sel de lanthane facilite la séparation des deux didymes. L'opération doit débiter avec une quantité suffisante de produit (2,5 kilogrammes par exemple).

A la solution aqueuse des nitrates mélangés on ajoute la dose de nitrate d'ammoniaque nécessaire pour constituer les sels doubles du type $(AzO^3)^2M^2 \cdot 4[AzO^3(AzH^4)] + 8H^2O$ et environ $1/10$ du poids des sels d'acide azotique.

On évapore le liquide dans une capsule spacieuse en porcelaine, jusqu'au moment où la surface refroidie par un courant d'air laisse apercevoir de petits cristaux. A ce moment on ajoute un peu d'eau pour retarder la cristallisation et obtenir par refroidissement lent des cristaux aussi nets et aussi volumineux que possible. Avec des solutions riches en lanthane il convient d'observer ces règles dans les opérations qui suivent. Après 24 heures de repos on décante l'eau mère; les cristaux

égouttés sur un entonnoir sont lavés avec un peu d'acide nitrique concentré; le liquide de lavage est réuni à l'eau mère. Ces premiers cristaux sont inaltérables à l'air et presque insolubles dans l'acide nitrique concentré.

L'eau mère est concentrée à nouveau à plusieurs reprises, de manière à fournir une seconde, une troisième, une quatrième cristallisation, etc.

Lorsque le didyme commence à dominer dans les liqueurs, — car c'est le lanthane dont le sel double tend à se déposer en premier lieu, — il est bon d'ajouter au liquide concentré et presque refroidi quelques cristaux provenant du dépôt immédiatement précédent, afin de parer aux sursaturations qui deviennent de plus en plus possibles.

Les évaporations successives, suivies de cristallisations par refroidissement lent, sont répétées 6 à 8 fois, ce qui donne 6 à 8 fractions de cristaux de la première série et une eau mère peu abondante. Les premières fractions contiennent presque tout le lanthane et ne sont que faiblement rosées; les dernières fractions contiennent presque tout le didyme et offrent des couleurs d'autant plus intenses qu'elles se rapprochent de la fin de la série.

Cependant les spectres d'absorption de ces diverses fractions ne présentent encore aucune différence marquée.

On procède ensuite à la recristallisation successive des fractions de la première série, en utilisant l'eau mère de la cristallisation du n° 1 pour redissoudre le n° 2, et ainsi de suite, jusqu'à une dernière eau mère que l'on sépare. On obtient ainsi la série II, que l'on traitera comme la série I pour arriver à la série III et aux suivantes.

Entre deux séries on peut former une série intermédiaire en soumettant la fraction moyenne d'une série à des cristallisations fractionnées, que l'on répartira méthodiquement entre les autres fractions de la même série.

Au bout d'un certain nombre de séries effectuées ainsi, on constate que la première recristallisation est formée de cristaux incolores, par conséquent presque exclusivement composés de sel double de lanthane. Ces cristaux sont mis à part. Les dernières cristallisations au contraire ne renferment plus de lanthane.

Mais là ne se borne pas l'influence du procédé : il se produit en même temps une espèce de drainage du praséodyme vers les fractions lanthanifères qui forment les têtes de séries et du néodyme vers les fractions de queue. Déjà, après quelques séries, les premières fractions lanthanifères prennent une teinte jaune-verdâtre, tandis que les fractions didymiques deviennent plus pâles; ces dernières peuvent renfermer, outre le didyme, des éléments du groupe de l'yttria si la matière pre-

mière en renfermait, ce qui arrive souvent. Ainsi dès la V^e série les deux fractions extrêmes (de tête et de queue) donnent des spectres d'absorption très distincts entre eux et différant du spectre d'absorption du didyme ordinaire ancien. Pour la première fraction, les bandes du didyme dans le bleu 146-148 près de F et 156-159 ainsi que les bandes dans le violet 179 à 185 sont très marquées, tandis que les bandes dans le vert et le jaune du didyme ancien se montrent très notablement affaiblies. La fraction terminale de la série V donne des bandes très faibles dans le bleu et le violet, celles dans le jaune et le vert étant au contraire plus intenses. Les sels des premières fractions ont une couleur jaune-verdâtre, ceux des dernières une belle couleur rose. Ces premières constatations établissaient nettement la réalité du partage de l'ancien didyme en au moins deux éléments distincts.

Pour arriver à une séparation plus complète, il devint nécessaire de procéder à de nouveaux et nombreux fractionnements.

A mesure qu'on avance dans ce travail et qu'on se rapproche de la XVIII^e série, les fractions lanthaniques pures, observées au début des séries, deviennent de moins en moins abondantes, car on a alors éliminé la majeure partie du lanthane de la matière première. La coloration des fractions voisines de la fraction lanthanique est de plus en plus sensible et d'un vert de plus en plus pur; il devient de plus en plus difficile d'en extraire des cristaux incolores, malgré des opérations répétées. Avec elles, l'une des moitiés du spectre d'absorption de l'ancien didyme a presque entièrement disparu. Les fractions moyennes ont une couleur mixte, leurs solutions sont jaune-rougeâtre; le spectre d'absorption offre, sous une épaisseur de 1 centimètre seulement, de larges bandes dans le bleu et le violet.

Le fractionnement à la queue des dernières séries a pour but d'augmenter la partie incristallisable. L'eau mère sirupeuse est enlevée à la trompe chaque fois. Après un certain nombre de séries on arrive ainsi à réunir une quantité assez appréciable de matières incristallisables.

Les derniers dépôts cristallins ne se laissent plus laver comme les premiers à l'acide azotique qui les dissout facilement; ils sont fortement hygroscopiques. Examinés au spectroscopie, ils ne donnent plus les bandes d'absorption caractéristiques des fractions de tête et l'on voit apparaître une série de bandes qui n'appartiennent pas au didyme; on y trouve, en effet, du samarium et les métaux du groupe de l'yttria.

A partir de la XV^e série on met à part les fractions moyennes, en y ajoutant les suivantes de même composition apparente. Les produits correspondants sont assez solubles dans l'acide azotique étendu; ils cristallisent en cristaux bien formés, offrant une magnifique teinte rouge,

rosé et présentent toutes les apparences des sels de l'ancien didyme. La purification ultérieure des fractions de tête n'est poursuivie que jusqu'à la XX^e série, en ayant soin de séparer les portions incolores. On arrive ainsi à une première fraction de couleur verte offrant un spectre d'absorption très intense dans le bleu et le violet ; leur spectre d'étincelle révèle encore la présence du lanthane, accompagné d'un spectre tout spécial et très brillant. A la suite de cette première fraction on arrive à une autre, de couleur jaune-verdâtre, pour laquelle les bandes dans le bleu et le violet sont aussi et même plus marquées, mais présentant une faible trace de bande dans le vert.

Enfin on arrive à une fraction de couleur rose pâle, pour laquelle les bandes dans le jaune et le vert sont mieux accusées.

Les portions intermédiaires entre ces trois fractions principales sont ramenées par des fractionnements ultérieurs à se partager entre ces trois fractions principales.

Les oxalates préparés avec la première fraction principale sont verts ; ceux obtenus avec la seconde sont d'un vert encore plus intense ; enfin les oxalates dérivés de la troisième fraction principale sont blanc pâle avec nuance jaune-verdâtre.

Les oxydes qui correspondent aux fractions vertes sont d'un noir brun très intense. Un traitement fractionné ultérieur n'a pas sensiblement modifié l'apparence du spectre d'absorption et l'on est en droit d'admettre qu'elles représentent l'un des métaux constituant du didyme ancien.

Le traitement de la seconde moitié des dernières séries conduit à séparer dans un assez grand état de pureté le second élément constitutif du didyme ancien.

En continuant après la XV^e série le fractionnement des dernières cristallisations, on augmente peu à peu la quantité des produits de queue, renfermant les oxydes du groupe de l'yttrium, dont il a été question plus haut.

Avant tout on commence par éliminer ces oxydes du groupe de l'yttria. A cet effet, on précipite la solution de cette portion par l'acide oxalique ; les oxalates desséchés sont calcinés dans une capsule en platine. On obtient ainsi une terre colorée en jaune sale ou en blanc grisâtre, selon la température moins ou plus élevée de la calcination. L'oxyde est transformé en nitrate, que l'on décompose partiellement par la chaleur, de manière à former des sous-nitrates insolubles. Après trois ou quatre traitements de ce genre les oxydes du groupe de l'yttria ont été éliminés et l'eau mère n'en renferme plus trace. Les précipités de sous-nitrates sont fractionnés de manière à récupérer la portion didymique entraînée surtout dans le dernier précipité.

Après cette séparation, le produit purifié n'offre plus que très affaiblies

les bandes caractéristiques du spectre d'absorption du samarium, tandis que les bandes dans le jaune et le vert caractéristiques du second élément constitutif du didyme ont gardé leur intensité.

Il n'est plus possible de continuer la séparation par cristallisations fractionnées du sel double ammonique; même après élimination des oxydes du groupe de l'yttrium, les sels doubles ammoniques n'ont qu'une faible tendance à cristalliser. On remplace dans les sels doubles l'ammonium par du sodium, ce qui permet de séparer de nouvelles cristallisations constituées par des cristaux nets, mais plus petits que les précédents et que l'on peut laver avec un peu d'acide azotique. Ces cristaux sont d'un beau rouge améthyste.

Ces cristallisations sont rangées en séries que l'on traite pour former de nouvelles séries, en opérant comme il a été dit plus haut à l'occasion des séries lanthanifères, jusqu'à ce que l'on ait obtenu un produit que l'on puisse envisager comme pur.

Les dernières fractions de ces nouvelles séries conduisent, comme précédemment, à des résidus difficilement cristallisables, bien qu'elles dénotent encore par leurs raies d'absorption la présence de quantités notables du second élément didymique. En y ajoutant $\frac{1}{3}$ de leur poids de sel lanthanique pur, on augmente la faculté de cristallisation et l'on peut reformer de nouvelles séries et séparer à nouveau des quantités très appréciables de produit pur.

Par ces moyens on arrive donc finalement à isoler un sel qui représente la seconde moitié de l'ancien didyme et ne renferme guère autre chose.

Les spectres d'absorption des nitrates des deux éléments nouveaux comparés au spectre d'absorption des solutions nitriques de l'ancien didyme montrent nettement que ce dernier est composé de deux parties, que nous retrouvons séparément dans les éléments isolés.

Les sels solides ou dissous de la première moitié sont verts; leur oxyde, obtenu par une forte calcination de l'oxalate ou du nitrate dans un creuset de platine, est noir-brun; il représente un peroxyde, qui se dissout dans l'acide sulfurique étendu avec dégagement abondant d'oxygène; l'hydrogène le réduit facilement à l'état de sesquioxyde blanc-verdâtre.

Les sels solides de la seconde moitié présentent une belle couleur rouge-améthyste, leurs solutions sont rose pur. L'oxyde correspondant obtenu par une forte calcination de l'oxalate ou du nitrate est bleu pâle, non réductible; il se dissout dans les acides sans dégagement d'oxygène.

Le poids atomique du praséodyme (sels verts) est égal à 143,6. Celui du néodyme (sels améthystes) est 140,8. Les oxydes salins ont pour formule Pr^2O^3 et Nd^2O^3 .

Le peroxyde de praséodyme répond, d'après Auer von Welsbach, à la formule Pr^4O_7 , qu'on ne peut admettre qu'avec certaines réserves. En raison de l'importance de la question, nous avons cru devoir reproduire presque en entier le mémoire de M. Auer von Welsbach (*Monatshefte für Chemie*, t. VI, p. 477). Les méthodes suivies, combinées à d'autres en partie décrites plus haut, permettent : 1° de séparer les oxydes du groupe du cérium des oxydes du groupe de l'yttrium ; 2° d'isoler à l'état de pureté complète les oxydes de cérium, de lanthane et d'ancien didyme ; 3° de partager le didyme ou son oxyde en deux oxydes bien distincts.

II. TRAITEMENT DE L'ORTHITE DE STROMSBOË ET DE HITTEROË, d'après Bettendorf (*Liebig's Annalen*, t. CCLVI, p. 159). — Les diverses variétés d'orthites renferment d'après les analyses d'Engstrom et de Clève, outre la silice et l'alumine, des proportions variables de terres rares du groupe cérique et du groupe yttrique ; certaines d'entre elles contiennent en plus des quantités souvent assez notables de thorine.

L'attaque se fait par l'acide sulfurique, comme pour la célite ; la solution aqueuse est débarrassée par l'hydrogène sulfuré des métaux précipitables par ce réactif ; les oxydes rares sont précipités par l'acide oxalique et les oxalates insolubles sont transformés en nitrates. On enlève l'oxyde de cérium par la méthode de Debray, qui élimine du même coup l'oxyde de thorium ; puis on procède à la séparation des oxydes du groupe cérique d'avec ceux du groupe de l'yttria, en utilisant l'insolubilité des sulfates doubles des oxydes du groupe cérique dans une solution de sulfate de potasse. Le groupe du cérium renferme certains oxydes dont les sulfates potassiques doubles ne se séparent d'une solution saturée de potasse que très lentement et sous l'influence d'une agitation prolongée. On procède de la manière suivante (procédé Mosander modifié par Bettendorf) : On remplit des flacons avec une solution chaude et saturée de sulfate de potasse et on laisse refroidir ; lorsqu'il s'est formé au fond une croûte cristalline épaisse et adhérente, on décante une partie de l'eau mère et l'on ajoute la solution de chlorures ou nitrates des bases, en ayant soin de ne pas remplir entièrement le vase. Celui-ci est fermé par un bouchon et agité aussi longtemps que cela est nécessaire.

Les terres rares se partagent ainsi en deux parts, l'une formée par les sulfates potassiques doubles insolubles (groupe cérique), l'autre par les sulfates potassiques doubles solubles (groupe yttrique).

Les bases de ces deux groupes sont isolées (transformation en oxalates insolubles par précipitation avec l'acide oxalique), puis converties en nitrates.

La séparation ultérieure des diverses bases d'un même groupe peut

être réalisée, en partie du moins, en suivant la méthode des décompositions incomplètes des nitrates sous l'influence de la chaleur. Pour éviter la surchauffe et la décomposition partielle en certains points avant la fusion totale des nitrates, il convient d'enfermer le creuset en platine qui les contient dans un second creuset en porcelaine, en laissant de toute part entre les deux parois un espace libre de 1 à 2 millimètres. Le creuset en porcelaine, qui se fend aisément, doit être entouré de cercles en fil de platine. On arrive ainsi à liquéfier sans décomposition de grandes quantités de nitrates, qui à une température plus élevée commenceront à se décomposer. Dès qu'on voit se former à la surface du bain liquide de petits cristaux de sous-nitrates, on verse le contenu du creuset dans une grande capsule en platine. La masse refroidie se dissout entièrement dans 10 fois son poids d'eau, à la température ordinaire. La solution limpide portée à l'ébullition laisse déposer d'épais flocons denses de nitrate basique, qu'on peut facilement séparer par filtration. Le liquide filtré est évaporé à sec; le résidu est soumis à une nouvelle fusion suivie d'une décomposition partielle, et ainsi de suite.

En procédant ainsi avec le groupe cérique des terres précipitables par le sulfate de potasse, exempts de cérium et de bases yttriques et dont le poids atomique moyen pour R^2O^3 est compris entre 139,5 et 141,5 on arrive, par une décomposition méthodique des nitrates, à éliminer tout le lanthane après un nombre restreint de séries. Le produit, bien que renfermant encore du didyme, est déjà relativement pur, l'équivalent trouvé pour le métal étant égal à 139,14. Le fractionnement est du reste continué jusqu'à ce que le dernier précipité de sous-nitrate obtenu ne contienne plus de lanthane décelable par le spectre d'étincelle sur chlorure.

Les nitrates basiques exempts de lanthane donnent un oxyde brun avec un poids atomique du métal égal à 145,8-147,0. Ils renferment les oxydes de didyme et de la samarskite et des proportions plus ou moins grandes des terres de gadolinite et de terbine, suivant que la séparation des terres du groupe de l'yttria a été plus ou moins bien faite.

En prenant comme nouveau point de départ les fractions lanthaniques donnant le poids atomique 139,14, pour les soumettre à de nouvelles purifications, on doit abandonner le procédé des décompositions partielles. Le nitrate peut être amené à fusion claire avec formation de lamelles de nitrate basique nageant à sa surface, mais la masse-refroidie, riche en lanthane, se réduit brusquement en une farine très divisée, avec projection et perte d'une portion de la matière. Ce phénomène curieux est d'autant plus intense que le lanthane domine davantage. Il est alors plus avantageux d'employer le procédé de M. Auer von Welsbach,

modifié en ce sens qu'au lieu d'opérer en liqueurs fortement acides on fait cristalliser en liqueurs à peu près neutres, en combattant la sursaturation par addition de cristaux. Après quelques séries méthodiquement dirigées, on obtient un nitrate double ammoniaco-lanthanique, cristallisé en volumineux cristaux qui sont incolores à la lumière du jour, tant à l'état solide qu'en solution; cependant à la lumière du gaz on peut constater une teinte rosée prononcée. Sa solution laisse, en effet, apercevoir le spectre d'absorption du didyme.

Si, pour réaliser une purification plus complète, on soumet les cristaux précédents à une série de cristallisations successives et fractionnées, poussées jusqu'à séparation de la majeure partie du produit, en enlevant l'eau mère et en recommençant avec les nouveaux cristaux des séries de recristallisations, en séparant à chaque fois une eau mère finale, on obtient une série d'eaux mères dont les premières sont d'abord faiblement rosées, puis vert-jaunâtre et enfin incolores. Les dernières fournissent par concentration de volumineux cristaux de nitrate ammoniaco-lanthanique pur, restant incolores à la lumière du gaz et qui, examinés en solutions concentrées, sous une épaisseur de 1 centimètre, n'offrent aucune trace de spectre d'absorption.

L'examen spectroscopique comparé des diverses eaux mères fait voir que l'on a en même temps réalisé la séparation des deux didymes.

Après ces longues et pénibles opérations de fractionnement, peut-on affirmer au moins que l'on est arrivé au terme et que les nouveaux éléments ainsi séparés sont définitivement acquis à la science?

MM. Krüss et Nilson ont récemment émis des doutes à cet égard, doutes qu'ils appuient sur les considérations suivantes :

Si l'on compare l'intensité des bandes d'absorption du spectre donné par les sels de didyme à l'intensité de l'une de ces bandes prise dans le même spectre, on constate que les intensités relatives de presque toutes les bandes ne sont pas constantes dans les spectres de diverses origines. Ainsi, en affectant les bandes des indices 1, 2, 5, 4, 5, 6, 0, traduisibles dans le même ordre par les mots très intense, intense, assez intense, assez faible, faible, très faible, nulle, on peut former un tableau donnant à peu près la valeur d'intensité des bandes des spectres d'origines distinctes.

On voit alors que, dans le spectre d'un nitrate de didyme obtenu avec l'euxénite d'Hitteroë (1^{re} fraction), les deux bandes $\lambda = 728,5$ et $\lambda = 679,4$ sont affectées du même indice 2, tandis que dans un produit retiré par fractionnement d'une préparation d'holmium ces mêmes bandes ont les valeurs 5 pour $\lambda = 728,5$ et 0 pour $\lambda = 679,4$.

Ces deux bandes ne peuvent donc pas appartenir au même élément ;

celui qui donne la bande $\lambda = 679,4$ manque dans les fractions où s'accumule l'holmium.

Des comparaisons analogues conduisent à conclure que, parmi les nombreuses bandes et raies attribuées à l'ancien didyme, deux seulement marchent parallèlement dans tous les produits, quelle que soit leur origine; ce sont : $\lambda = 579,2$ et $\lambda = 575,2$. Toutes les autres appartiendraient à des éléments distincts, fréquemment associés, mais en proportions variables et dont l'un ou l'autre peut faire défaut, suivant la nature du minéral ou de la fraction d'origine.

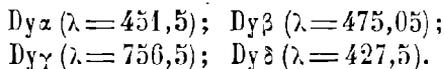
MM. Krüss et Nilson admettent autant d'éléments distincts qu'il y a de raies indépendantes dans le spectre d'absorption et proposent de désigner ces éléments par les symboles :

Di α ($\lambda = 728,5$); Di β ($\lambda = 679,4$); Di γ ($\lambda = 579,2$ et $\lambda = 575,4$); Di δ ($\lambda = 521,5$); Di ϵ ($\lambda = 512,2$); Di ζ ($\lambda = 482,0$); Di η ($\lambda = 469,0$); Di θ ($\lambda = 445,1$); Di τ ($\lambda = 444,7$); ils réservent le symbole Di à un élément retiré, sous forme de nitrate, de la cécite de Bastnor et offrant les raies d'absorption : $\lambda = 690,5$, $\lambda = 525,2$, $\lambda = 454,0$.

La constitution de l'ancien didyme serait, d'après cela, beaucoup plus complexe qu'on ne le pensait à la suite des travaux d'Auer de Welsbach.

Des considérations analogues amènent la scission en plusieurs éléments des métaux des terres dont les nitrates donnent des bandes d'absorption.

Ainsi, pour le métal X de Soret, que M. Lecoq de Boisbaudran a partagé au moyen de plusieurs centaines de fractionnements en holmium et en dysprosium, chacun de ces deux constituants serait lui-même un mélange. On aurait les dysprosiums



Il en serait de même de l'erbium, du thulium et du samarium.

Extraction et séparation des terres du groupe de l'yttria. — Ces terres se trouvent associées dans certains minéraux très rares et y sont accompagnées des terres du groupe cérique.

Les principaux minéraux où il convient de les chercher sont : la gadolinite, l'euxénite, l'yttrisantale, la fergusonite, l'yttritanite.

L'emploi de la gadolinite est surtout avantageux pour l'extraction de l'yttria. On préférera l'euxénite pour la préparation de l'erbine ou des terres dont le mélange forme l'ancienne erbine.

La gadolinite, qui est un silicate, est attaquable par l'acide chlorhydrique concentré, additionné d'acide nitrique.

Après évaporation à sec et légère calcination faite en vue d'insolubiliser la silice, on reprend par l'eau acidulée. Le liquide filtré, neutralisé par le carbonate de potasse, est saturé par du sulfate de potasse.

Les oxydes de cérium, lanthane et didyme se précipitent sous forme de sulfates doubles potassiques, cristallisés.

Les bases terreuses restées en solution sont précipitées par une solution chaude d'acide oxalique. Les oxalates précipités sont ensuite calcinés et transformés en oxydes.

La samarskite et l'euxénite sont, après pulvérisation complète, fondues avec du bisulfate de potasse; la masse est reprise par l'eau bouillante. On filtre pour séparer l'acide niobique et on précipite les terres par l'acide oxalique; les oxalates sont calcinés et les oxydes sont dissous dans l'acide azotique, après lavage à l'eau bouillante. La solution est évaporée à sec et le résidu est légèrement calciné. En reprenant par l'eau on laisse à l'état insoluble le reste des acides niobique, titanique, tantalique, silicique, ainsi que du bioxyde de cérium. La fusion du mélange des nitrates avec 8 à 10 parties de salpêtre conduit au même résultat. Les terres sont de nouveau précipitées par l'acide oxalique et les oxalates sont transformés en nitrates. Les terres du groupe cérique (lanthane, didyme) sont éliminées sous forme de sulfates doubles potassiques.

Par ces moyens, on obtient les terres yttriques dans un assez grand état de pureté et l'on peut procéder à leur séparation.

Les procédés de séparation, dont il a déjà été question précédemment reposent sur l'inégale basicité de ces terres, sur la facilité plus ou moins grande avec laquelle leurs nitrates sont convertis par une calcination modérée en nitrates basiques solubles et cristallisables ou insolubles, suivant le degré et la durée de la calcination.

Jusqu'en 1878 on admettait l'existence de deux terres principales : l'yttria (oxyde d'yttrium), l'erbine ou oxyde d'erbium. Les travaux plus récents de Nilson, Clève, Marignac, Soret, Lecoq de Boisbaudran, Delafontaine, ont montré que l'ancienne erbine est un mélange d'au moins sept terres distinctes : la scandine, l'ytterbine, la thuline, l'erbine, la terbine, l'holmine, l'yttria.

L'holmine a été dédoublée par M. Lecoq de Boisbaudran en holmine vraie et en dysprosine; suivant Krüss et Nilson, la thuline est formée par l'association de deux terres.

A cette liste il convient d'ajouter : l'oxyde de samarium, qui accompagne le didyme dans la samarskite (cet oxyde, isolé par MM. Lecoq de Boisbaudran et Clève, est identique avec la terre trouvée par Marignac dans la samarskite et désignée par la lettre Y β); l'oxyde de décipium de

Delafontaine, dont l'existence comme espèce n'est pas établie définitivement.

On sépare l'yttria du mélange représentant l'ancienne erbine par transformation partielle en sous-nitrate soluble dans l'eau bouillante et cristallisable par refroidissement. On opère, à cet effet, comme il a été dit plus haut (procédé Bettendorff). Ces opérations sont répétées un grand nombre de fois, tant sur l'eau mère des cristaux de sous-nitrate que l'on évapore à sec pour soumettre le résidu à une nouvelle fusion, que sur les sous-nitrates que l'on convertit en nitrates pour les décomposer à nouveau partiellement.

L'erbine s'accumule de plus en plus dans les dépôts de sous-nitrates, tandis que l'yttria se concentre surtout dans les eaux mères, en raison de la plus grande stabilité de son nitrate.

Au bout d'un certain nombre d'évaporations de l'eau mère, suivies de calcinations ménagées du résidu, on termine par des calcinations plus prolongées, afin d'éliminer ce qui reste d'erbine.

On reprend par l'eau; on précipite le lanthane et le didyme sous forme de sulfates doubles, en saturant la liqueur avec du sulfate de potassium; l'yttria est ensuite précipitée de la liqueur à l'état d'oxalate, que l'on calcine.

Les résidus de sous-nitrates riches en yttria que l'on obtient au cours de ces traitements, peuvent, après dissolution dans l'acide azotique, être soumis à la précipitation fractionnée au moyen de l'ammoniaque. Après un certain nombre de fractionnements, on en retire de l'yttria presque exempte d'erbine. L'élimination progressive de cette dernière terre peut être constatée par l'affaiblissement progressif des bandes d'absorption, qui finissent par disparaître entièrement. La détermination du poids moléculaire, qui pour Y_2O_3 est égal à 227,2 ($Y = 89,6$), sert de contrôle¹.

La scandine (oxyde de scandium), qui accompagne en petites quantités l'erbine dans les divers dépôts de sous-nitrates obtenus surtout avec la gadolinite, l'euxénite et la keilhanite, se sépare par décomposition fractionnée des nitrates, sous l'influence de la chaleur. En raison de la moindre stabilité de son nitrate, elle s'accumule dans les premiers dépôts. C'est donc par des décompositions partielles répétées des premiers dépôts retransformés en nitrates que l'on arrive à l'isoler.

1. Cette détermination est facile à effectuer. On dissout un poids connu d'oxyde dans l'acide azotique. A la solution on ajoute un excès d'acide sulfurique; on évapore à sec et on calcine au bain d'air entre 300° et 350°.

L'augmentation du poids correspond à $3(SO_3)$ pour M_2O_3 . Toutes ces opérations sont effectuables dans une capsule en platine, à fond plat et à parois verticales, cylindriques. On n'a à opérer aucun transvasement et par conséquent les causes de perte sont nulles, si on évite les projections en évaporant lentement.

Elle est caractérisée par son poids moléculaire très faible,

$$(136 \text{ pour } \text{Sc}^2\text{O}^3; \text{Sc} = 44,07),$$

par l'absence de bandes d'absorption et par un spectre d'étincelles très brillant et spécial.

L'ytterbine a été retirée par Marignac de l'ancienne erbine, en chauffant le nitrate d'erbine jusqu'à production de sous-nitrates insolubles dans l'eau bouillante. On recommence cette opération sur l'eau mère desséchée, en la répétant jusqu'à ce que la solution des derniers sels basiques dans l'acide azotique ne présente plus les bandes d'absorption de l'erbine et de la thuline.

Les développements qui précèdent donnent une idée des méthodes qu'il convient d'employer pour séparer le mieux possible les nombreuses terres rares associées dans un même minéral. Les procédés décrits ne sont pas les seuls dont on puisse faire usage et il est permis de dire d'une façon générale que toute réaction appliquée méthodiquement et avec sagacité peut devenir une source de nouvelles découvertes. Chaque méthode en particulier a ses limites d'action utile et ce que l'une ne peut donner une autre est susceptible de le fournir. Il convient donc de varier les méthodes de bien des manières et d'observer attentivement, si l'on est désireux de réaliser un progrès.

Nous passerons après cela à une courte description des terres rares étudiées et isolées et de leurs principaux sels.

TERRES DU GROUPE CÉRIQUE ET LEURS SELS.

Oxydes de cérium. — Le cérium forme avec l'oxygène deux oxydes : le sesquioxyde Ce^2O^3 et le bioxyde CeO^2 . Tous deux sont basiques et susceptibles de former des sels définis. Le sesquioxyde est une base plus forte que le bioxyde; il se transforme facilement en bioxyde, lorsqu'il est à l'état de liberté, en absorbant l'oxygène, par voie sèche et par voie humide.

Le poids atomique le plus probable pour le cérium est 139,8; il a été déterminé par la pesée du bioxyde qui reste comme résidu de la calcination au rouge vif du sulfate anhydre de sesquioxyde.

D'autres déterminations, fondées sur l'analyse de l'oxalate de cérium ou sur celle du sulfate (précipitation par le chlorure de baryum), ont donné ou des nombres plus forts (141,27, analyse de l'oxalate), ou des nombres plus faibles (137, analyse du sulfate).

On comprend que la pesée du sulfate de baryte puisse donner un poids atomique trop faible, le sulfate de baryte entraînant toujours une certaine quantité d'oxyde de cérium difficile à éliminer.

Il ne faut cependant pas perdre de vue que le nombre 139,8 est fourni par un calcul dans lequel on admet que le produit de la calcination du sulfate anhydre est constitué par du bioxyde pur. Le fait est probable, mais n'est pas absolument démontré.

Il résulte de cette courte discussion que le poids atomique du cérium n'est pas encore rigoureusement établi et qu'il paraît être compris entre 139,8 et 141,27.

Sesquioxyde de cérium, Ce³O⁵. — Il a été obtenu par la décomposition du carbonate de cérium au rouge blanc, dans une atmosphère d'hydrogène. La décomposition de l'oxalate à température élevée, effectuée à l'abri de l'air dans un courant d'hydrogène, conduit au même résultat.

Il se présente sous la forme d'une poudre bleuâtre, très combustible au contact de l'air et se changeant aisément en bioxyde.

En ajoutant de l'ammoniaque caustique en excès ou de la potasse caustique à une solution d'un sel cérique, il se sépare des flocons blancs gélatineux d'hydrate cérique, qui ne tardent pas à devenir jaunâtres en absorbant l'oxygène dissous et en se convertissant en hydrate cérique.

L'hydrate cérique est une base assez énergique, susceptible de déplacer l'ammoniaque des sels ammoniacaux et d'absorber l'acide carbonique. Il est un peu soluble dans le carbonate d'ammoniaque.

Les sels cériques sont incolores, de saveur sucrée et astringente non métallique, solubles ou insolubles suivant la nature de l'acide.

Ils ne précipitent ni par l'acide chlorhydrique, ni par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide.

Le sulfhydrate d'ammoniaque en liqueurs neutres, l'ammoniaque et les alcalis caustiques précipitent les solutions des sels cériques solubles sous forme d'hydrate blanc, devenant jaune par oxydation à l'air. Le précipité est insoluble dans un excès de réactif.

Les carbonates alcalins donnent un volumineux précipité blanc de carbonate cérique, un peu soluble dans un excès de réactif.

L'acide oxalique et les oxalates alcalins précipitent de l'oxalate cérique, sous la forme d'une poudre blanche, cristalline, insoluble dans l'acide oxalique.

Le ferrocyanure de potassium précipite les sels cériques en blanc.

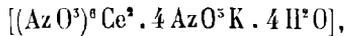
Si à une solution d'un sel cérique on ajoute assez de sulfate de potassium en poudre pour la saturer de ce sel, il se sépare du sulfate double de cérium et de potassium cristallin, insoluble dans une solution saturée de sulfate de potassium. La précipitation est d'autant plus rapide que la solution cérique est plus concentrée.

Azotate cérique, (AzO⁵)⁶Ce². — Sel très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il cristallise de sa solution sirupeuse refroidie sous la forme

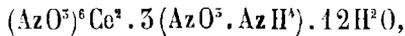
d'une masse cristalline contenant 12 molécules d'eau, dont la moitié est éliminable à 150°; à une température plus élevée il perd non seulement de l'eau, mais aussi de l'acide azotique et se convertit en azotate basique d'abord, puis en oxyde cérique.

Il se prépare en traitant le carbonate ou l'oxalate cériques par l'acide azotique; dans le dernier cas on opère à chaud et on ajoute de l'acide azotique tant qu'il se dégage des vapeurs nitreuses. On peut aussi dissoudre le bioxyde dans l'acide azotique, en faisant intervenir un réducteur, tel que l'alcool.

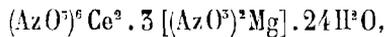
On a décrit divers azotates doubles cristallisés : nitrates doubles de cérium et de potassium



de cérium et d'ammonium

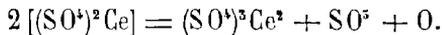


de cérium et de magnésium



de cérium et de manganèse, de cérium et de nickel, de cérium et de cobalt, de cérium et de zinc, etc.

Sulfate cérique, $(\text{SO}^4)^2 \text{Ce}^2$. — On l'obtient anhydre sous la forme d'un corps solide, amorphe et blanc, en traitant le bioxyde CeO^2 par un peu plus de son poids (200 parties d'acide monohydraté pour 172 parties de bioxyde) d'acide sulfurique monohydraté, préalablement mélangé à son poids d'eau. La bouillie étant chauffée lentement pour éliminer l'eau se prend peu à peu, sans dégagement d'oxygène, en une masse solide de sulfate de bioxyde $(\text{SO}^4)^2 \text{Ce}$, jaune-orangé foncé à chaud, jaune à froid. En chauffant vers 300°-350° on peut éliminer le léger excès d'acide sulfurique que l'on a dû employer, sans décomposer le sulfate de bioxyde. En élevant la température vers 400°, au-dessous du rouge sombre, on transforme le sulfate de bioxyde en sulfate de sesquioxyde blanc,



Celui-ci, réduit en poudre et délayé dans l'eau froide avec précaution, se dissout facilement. Il convient d'éviter que le liquide ne s'échauffe et qu'il ne se forme des agglomérations cristallines de sulfate hydraté, qu'on aurait ensuite du mal à dissoudre. Il convient donc de remuer le liquide avec une baguette, pendant qu'avec une spatule on y laisse tomber la poudre de sulfate anhydre par petites portions à la fois.

La liqueur ainsi obtenue est incolore si le sulfate de sesquioxyde est exempt de sulfate de bioxyde; dans le cas contraire elle présente une teinte jaune plus ou moins marquée, que l'on fait aisément disparaître au moyen de l'acide sulfureux.

Chauffée au bain-marie, elle dépose immédiatement, si elle est très chargée de sel, ou après concentration préalable, des cristaux incolores contenant 5 molécules d'eau.

Le sulfate céreux est en effet moins soluble à chaud qu'à froid et se dépose presque complètement à chaud.

Suivant les conditions, le sulfate céreux se dépose en cristaux plus ou moins hydratés.

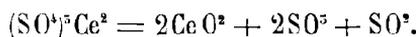
La solution du sulfate anhydre chauffée comme nous venons de le dire fournit des prismes radiés à 5 et à 6 molécules d'eau.

La même liqueur évaporée entre 40° et 50° dépose des cristaux à 9 molécules.

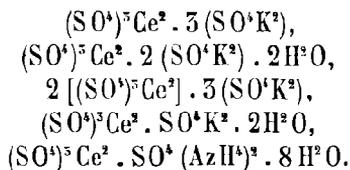
Par évaporation spontanée d'une liqueur acide on obtient des cristaux à 8 molécules, sous forme de gros octaèdres rhombiques.

Enfin, par l'évaporation lente d'une solution neutre il se forme des aiguilles minces contenant 12 molécules d'eau.

Le sulfate anhydre calciné au rouge vif se décompose entièrement en laissant un résidu jaune clair de bioxyde,



On a décrit divers sulfates doubles :



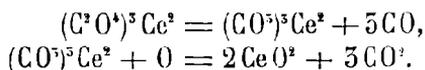
Séléniate céreux, $(\text{SeO}^3)^5\text{Ce}^2$. — Il cristallise comme le sulfate avec 6, 9 et 12 molécules d'eau.

Carbonate céreux. — En ajoutant une solution chaude de carbonate d'ammoniaque à une solution de sulfate céreux, on provoque la précipitation de carbonate céreux cristallin, en lamelles micacées contenant 5 molécules d'eau $(\text{CO}^3)^5\text{Ce}^2 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$.

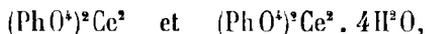
Oxalate céreux, $(\text{C}^2\text{O}^3)^5\text{Ce}^2 \cdot 9\text{H}^2\text{O}$. — Poudre blanche, cristalline, à peine soluble dans l'eau, un peu plus soluble dans les acides étendus. Il se sépare lorsqu'on ajoute de l'oxalate d'ammoniaque à une solution de sulfate céreux ou d'un autre sel céreux soluble. Au début le préci-

pité est volumineux et floconneux, mais il ne tarde pas à devenir cristallin et dense, surtout à chaud.

L'oxalate céreux se décompose par la chaleur en oxyde de carbone et carbonate, qui à son tour se transforme en bioxyde et acide carbonique :



Phosphates céreux. — L'orthophosphate



le pyrophosphate $(\text{Ph}^2\text{O}^7)^2\text{H}^2\text{Ce}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$, le métaphosphate $(\text{PhO}^3)^6\text{Ce}^2$, son des composés insolubles, que l'on peut obtenir sous forme de cristaux.

Le perchlorate, l'iodate, le bromate, l'hyposulfate, le sulfite céreux sont solubles.

Bioxyde de cérium, CeO^2 . — Il est beaucoup plus facile à préparer que le protoxyde; il suffit, en effet, pour l'obtenir de calciner au contact de l'air l'oxalate, le carbonate ou le sulfate céreux. Le nitrate céreux chauffé vers 340° avec 8 à 10 fois son poids de salpêtre se décompose en laissant un résidu de bioxyde.

Formé ainsi par voie sèche, il constitue une poudre assez dense, jaune clair, presque incolore à froid, d'un jaune plus foncé à chaud. L'oxyde de cérium impur et contenant de l'oxyde de didyme présente toujours une nuance rouge-brique plus ou moins foncée à froid et peu intense à chaud.

Si l'on chauffe le chlorure de cérium mélangé à un peu de borax pendant 48 heures dans un four à porcelaine et si on reprend la masse fondue par l'acide chlorhydrique, on obtient comme résidu une poudre cristalline, incolore ou rouge-brique, formée de cubo-octaèdres très denses ($d = 6,94$ à $7,0$), insolubles dans l'acide chlorhydrique, formés de bioxyde pur.

Le bioxyde de cérium calciné se dissout très difficilement dans l'acide azotique et dans l'acide chlorhydrique. Chauffé avec précaution avec de l'acide sulfurique étendu d'environ son poids d'eau, il se transforme intégralement en sulfate de bioxyde jaune, sans dégagement d'oxygène.

En précipitant un sel céreux par un excès de potasse et en faisant passer dans la liqueur un courant de chlore jusqu'à disparition de réaction alcaline, il reste de l'hydrate cérique, $\text{CeO}^2 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, jaune clair, qui se dessèche sous la forme d'une masse vitreuse jaune et dont la poudre se dissout dans les acides concentrés en donnant une solution rouge très oxydante. Cet hydrate bouilli avec de l'acide chlorhydrique se dissout avec dégagement de chlore.

On peut aussi préparer l'hydrate cérique en précipitant par la potasse les solutions des sels cériques.

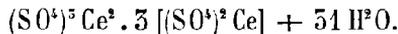
L'oxyde cérique est une base salifiable susceptible de former des sels.

Les sels cériques sont jaunes à froid, jaune-orangé à chaud; leurs solutions sont jaunes; un excès d'eau donne lieu à la précipitation de sels basiques insolubles. Ils jouent le rôle d'oxydants énergiques: l'acide sulfureux, l'alcool et en général les agents réducteurs, ainsi qu'une température assez élevée, les ramènent à l'état de sels céreux.

Le *sulfate cérique*, obtenu en traitant le bioxyde par de l'acide sulfurique étendu d'environ son poids d'eau et en chauffant graduellement jusqu'à élimination de l'eau et de l'excès d'acide sulfurique, se présente sous la forme d'une masse jaune, soluble en jaune dans l'eau en présence d'un excès d'acide. La liqueur en se concentrant dépose des cristaux grenus jaunes $(\text{SO}^4)^2\text{Ce} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$.

L'eau pure décompose le sulfate cérique en formant des sels basiques insolubles, dont la composition varie avec la quantité d'eau employée.

On a aussi décrit un sulfate cérosocérique,



L'*azotate cérique* se forme en dissolvant l'hydrate cérique dans l'acide nitrique et en évaporant. L'eau précipite la liqueur avec formation d'un sel basique.

OXYDE ET SELS DE LANTHANE.

Oxyde de lanthane, La^2O^3 . — On le prépare en calcinant l'hydrate, le carbonate, l'oxalate ou le nitrate; il reste sous la forme d'une poudre blanche (dans le cas de la présence du didyme la poudre est rougeâtre), d'une densité égale à 6,48. Au contact de l'eau il s'hydrate et foisonne à la manière de la chaux, en donnant $\text{La}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{La}^2(\text{OH})^6$, que l'on obtient aussi en précipitant les sels solubles de lanthane par un excès de potasse.

L'hydrate de lanthane a une réaction alcaline, décompose les sels ammoniacaux à l'ébullition et attire l'acide carbonique de l'air. Il se dissout facilement dans les acides minéraux étendus, ainsi que le fait du reste l'oxyde anhydre.

Le poids atomique du lanthane adopté actuellement est 138,5.

Les sels de lanthane sont incolores, de saveur astringente; leurs solutions ne présentent pas de raies d'absorption.

Sulfate de lanthane, $(\text{SO}^4)^5\text{La}^3$. — Anhydre, il se dissout dans 6 parties d'eau froide; mais il est notablement moins soluble à chaud. Ainsi à 25° 1 partie de sel anhydre exige 42 parties d'eau et à 100° 1 partie de sel anhydre ne se dissout que dans 115 parties d'eau.

La solution saturée à froid étant portée à 50° ou 60° se prend en une bouillie cristalline.

Le sulfate de lanthane cristallise en prismes hexagonaux pointés contenant 9 molécules d'eau. Il forme avec le sulfate de potasse des sels doubles peu solubles dans l'eau et insolubles dans une solution saturée de sulfate de potasse.

L'azotate de lanthane, $(\text{AzO}^3)^6\text{La}^2 \cdot 12\text{H}^2\text{O}$, est très soluble dans l'eau et l'alcool. Il forme de volumineux cristaux du système triclinique.

L'oxalate de lanthane, $(\text{C}^2\text{O}^4)^5\text{La}^2 \cdot 9\text{H}^2\text{O}$, est une poudre cristalline insoluble dans l'eau, peu soluble dans les acides, obtenue en précipitant les sels de lanthane solubles par l'oxalate d'ammoniaque. Calciné, il donne du carbonate, puis de l'oxyde de lanthane.

Le carbonate de lanthane se trouve cristallisé dans le règne minéral [lanthanite $(\text{CO}^3)^5\text{La}^2 \cdot 9\text{H}^2\text{O}$] en prismes orthorhombiques. En précipitant un sel de lanthane par du carbonate de soude on obtient des lamelles hexagonales à 3 molécules d'eau.

Le formiate de lanthane, $(\text{CHO}^2)^6\text{La}^2$, constitue une poudre cristalline très peu soluble.

La potasse caustique et les sulfures alcalins précipitent de l'hydrate de lanthane insoluble dans un excès de réactif.

Les carbonates alcalins donnent un précipité insoluble dans le carbonate d'ammoniaque.

L'oxalate d'ammoniaque précipite en blanc.

OXYDE ET SELS DE DIDYME.

Ce qui suit s'applique à l'ancien didyme. Nous avons indiqué plus haut, d'après M. Auer von Welsbach, les caractères qui distinguent les composés du praséodyme de ceux du néodyme.

D'après les recherches récentes de Clève, le poids atomique du didyme serait égal à 142,12, nombre bien inférieur à celui qui avait d'abord été admis.

Oxyde de didyme, Di^2O^3 . — Poudre bleuâtre, d'une densité de 6,85, obtenue par calcination dans un courant d'hydrogène de l'oxalate, du carbonate ou de l'hydrate de didyme. Calciné à l'air, il devient brun en absorbant de l'oxygène (0,98 à 6,1 pour 100). Cette dose d'oxygène ne correspond pas à un rapport atomique normal et n'est pas constante. Ce fait trouve son explication dans l'existence de deux oxydes (oxydes de néodyme et de praséodyme), dont l'un, celui de praséodyme, est susceptible de se suroxyder.

L'hydrate précipité par la potasse, séché à 100°, répond à la formule

$\text{Di}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$; il est blanc rosé; attire l'acide carbonique de l'air. C'est une base assez énergique.

Les sels de didyme sont rouges ou violacés¹.

Saveur douce et astringente.

Les bandes d'absorption principales du spectre des solutions de sels didymiques ont les longueurs d'onde suivantes :

$$\lambda = \underbrace{575; 521; 512}_{\text{Néodyme}}; \quad \lambda = \underbrace{482; 469; 442}_{\text{Praséodyme}}.$$

Les alcalis caustiques donnent un précipité d'hydrate blanc gélatineux, insoluble dans un excès de réactif et contenant généralement un peu de sel basique, malgré l'emploi d'un excès d'alcali.

Les carbonates et bicarbonates alcalins précipitent le didyme sous forme de carbonate insoluble dans un excès de réactif.

Sulfure ammonique, précipité blanc d'hydrate.

L'oxalate d'ammoniaque et l'acide oxalique précipitent complètement les sels de didyme sous forme d'oxalate.

Avec le sulfate de potasse à saturation, il se sépare des cristaux blancs rosés de sulfate double. Le sulfate d'ammoniaque et le sulfate de soude agissent de même.

Les acides phosphorique et arsénique donnent à chaud des précipités peu solubles dans les acides.

Azotate de didyme, $(\text{AzO}^3)^6\text{Di}^2$. — Cristallise en gros prismes tricliniques rouges, contenant 12 molécules d'eau, dont 3 sont éliminables dans l'air sec et les autres à 300°.

Sel très soluble dans l'eau, déliquescent, soluble dans un mélange d'alcool et d'éther; au-dessus de 300° il se convertit en sel basique. On le prépare en dissolvant l'oxyde, le carbonate ou l'oxalate dans l'acide azotique et en concentrant.

Sulfate de didyme, $(\text{SO}^4)^5\text{Di}^2$. — Il cristallise avec 8 ou 9 molécules d'eau éliminables à 200°, en gros prismes hexagonaux rouge-violacé. Une solution concentrée de sulfate de didyme dépose, lorsqu'on la chauffe, des cristaux à 2 molécules d'eau. L'ammoniaque en précipite un sel basique.

Il forme avec le sulfate de potasse plusieurs sels doubles; l'un d'eux, $(\text{SO}^4)^5\text{Di}^2 \cdot 3\text{SO}^4\text{K}^2$, se présente sous la forme d'une poudre rosée, très peu soluble dans l'eau, insoluble dans une solution saturée de sulfate de potasse.

1. Le néodyme donne des sels roses ou améthyles; le praséodyme des sels verts; dans le didyme ancien le néodyme domine beaucoup; c'est en somme à lui que se rapportent les caractères des sels de l'ancien didyme, à l'exception de certaines bandes d'absorption appartenant au praséodyme.

Carbonate de didyme, $(\text{CO}^3)^2\text{Di}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$. — Lorsqu'on traite par un courant d'acide carbonique de l'hydrate de didyme tenu en suspension dans l'eau, celui-ci se transforme en une poudre cristalline rouge de carbonate.

Formiate de didyme, $(\text{CHO}^2)^2\text{Di}^2$. — Ce sel est remarquable par sa faible solubilité dans l'eau (1 partie dans 220 parties d'eau). Il se présente sous la forme d'une poudre cristalline rouge.

OXYDES ET SELS D'YTRIUM, D'ERBIUM, D'YTTERBIUM, ETC.

Ytria ou oxyde d'yttrium, Y^2O^3 . — Le poids atomique de l'yttrium est, d'après Clève, égal à 88,9. L'yttria s'obtient sous la forme d'une poudre jaunâtre par calcination de l'hydrate, du carbonate ou de l'oxalate. Densité = 5,03. Ses affinités basiques sont assez énergiques. Elle s'unit facilement aux acides pour former des sels incolores, de saveur sucrée et astringente, ne donnant pas de spectre d'absorption.

La potasse caustique précipite les sels d'yttria, même en présence de l'acide tartrique, sous forme d'hydrate insoluble dans un excès de réactif; il en est de même du sulfhydrate d'ammoniaque.

Le carbonate de potasse donne un précipité de carbonate d'yttria, soluble dans un excès de ce réactif lorsqu'il est concentré.

Le sulfate double de potassium et d'yttrium est soluble même dans une solution saturée de sulfate de potasse, ce qui permet de séparer l'yttria des oxydes du groupe cérique.

Le formiate est très soluble.

Les sels d'erbiium ont les mêmes caractères que les sels d'yttrium; nous avons vu plus haut comment on pouvait séparer l'erbine de l'yttria.

Azotate d'yttria, $(\text{AzO}^3)^6\text{Y}^2 \cdot 12\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux volumineux, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Sulfate d'yttria, $(\text{SO}^4)^5\text{Y}^2 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux clinorhombiques, isomorphes avec le sulfate de didyme. Il est plus soluble à froid qu'à chaud.

Carbonate d'yttria, $(\text{CO}^3)^5\text{Y}^2 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. — Poudre cristalline, obtenue par l'action de l'acide carbonique sur l'hydrate d'yttria.

Oxalate d'yttria, $(\text{C}^2\text{O}^4)^5\text{Y}^2 \cdot \text{Aq}$. — Poudre cristalline, peu soluble dans l'eau et dans les acides étendus.

Erbine, Er^3O^3 . — Poudre jaune-rougeâtre ou fragments roses. Densité = 8,9; l'hydrate est rose.

Les sels d'erbiium ont une couleur rose et présentent un spectre d'absorption distinct de celui du didyme. Les longueurs d'onde des principales raies sont : $\lambda = 654; 641; 523; 487$.

Ytterbine, Yb^2O^3 . — Poudre blanche, soluble dans les acides. Densité = 9,175. Ses sels sont incolores, de saveur sucrée et astringente; ils ne donnent pas de spectre d'absorption.

Le sulfate d'ytterbine cristallise en prismes brillants contenant 8 molécules d'eau. Le sulfate double d'ytterbine et de potasse est soluble même dans les solutions de sulfate de potasse.

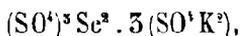
L'azotate d'ytterbine est très soluble et cristallise en prismes volumineux. Par calcination ménagée il donne un sous-azotate insoluble dans l'eau bouillante. C'est en se fondant sur cette propriété que Marignac est arrivé à la séparer de l'erbine.

L'oxalate d'ytterbine est peu soluble dans l'eau, même en présence d'acides dilués.

Le poids atomique de l'ytterbium est égal à 172,50.

Scandine, Sc^3O^3 . — Poudre blanche infusible. Densité = 5,8. Elle forme des sels incolores qui n'offrent pas de spectre d'absorption.

Le sulfate cristallise en aiguilles très solubles, avec 6 molécules d'eau. Il forme avec le sulfate de potasse un sel double,



qui est insoluble dans une solution saturée de sulfate de potasse.

L'oxalate de scandium est cristallin et très peu soluble.

Les sels de scandium donnent avec la potasse caustique un précipité d'hydrate insoluble dans un excès de réactif, qui se forme même en présence de l'acide tartrique si l'on opère à chaud. A froid l'acide tartrique empêche la précipitation.

DEUXIÈME SOUS-GROUPE.

GALLIUM, INDIUM, THALLIUM.

Le gallium, l'indium et le thallium occupent dans le système périodique par rapport à l'aluminium la même position que le cuivre, l'argent et l'or par rapport au sodium et que le zinc, le cadmium et le mercure par rapport au magnésium.

Ces trois éléments se trouvent dans les trois grandes périodes dans des positions correspondantes. Ces positions déterminent leurs principales propriétés physiques et chimiques.

De l'un à l'autre le poids atomique augmente :

$$\text{gallium} = 69,8; \text{indium} = 113,4; \text{thallium} = 203,6.$$

Il en est de même de la densité :

$$\text{gallium} = 5,9; \text{indium} = 7,4; \text{thallium} = 11,8.$$

ainsi que des points de fusion :

gallium = 30° ; indium = 176° ; thallium = 290° .

Les combinaisons du gallium, de l'indium et du thallium appartiennent au type des combinaisons de l'aluminium, M^2O^3 , MCl^3 .

Nous avons vu tome I^{er}, pages 553, 583, 653, ce qui concerne l'histoire des métaux libres, leur état naturel et leur extraction des minéraux qui les renferment ; il ne nous reste donc qu'à décrire leurs principales combinaisons.

COMPOSÉS HALOGÉNIQUES.

Chlorures de gallium. — On en connaît deux, dont l'un, le plus important, correspond à l'oxyde et répond à la formule Ga^2Cl^6 ou $GaCl^3$, que l'on désigne sous le nom de perchlorure, et dont l'autre, le protochlorure, renferme $GaCl^2$.

D'après la densité de vapeur prise entre 250° et 450° , le poids moléculaire du perchlorure paraît se rapprocher de la formule $GaCl^5$ à mesure que la température s'élève et se rapproche au contraire de Ga^2Cl^6 lorsqu'on approche du point d'ébullition de ce corps.

Les deux chlorures anhydres se forment directement par l'action du chlore sec sur le métal. Pour le perchlorure on fait agir un excès de chlore, pour le protochlorure on chauffe le perchlorure avec un excès de métal.

Le *perchlorure anhydre* cristallise par fusion ou par sublimation ; il fond à $75^{\circ},5$ et reste facilement en surfusion ; il bout entre 215° et 220° .

A l'état de fusion il possède la curieuse propriété d'absorber de grandes quantités de gaz, qu'il dégage au moment de sa solidification.

Il en est ainsi pour l'azote et le chlore.

Le perchlorure est déliquescent à l'air ; il se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur. La solution, évaporée à une douce chaleur, se dessèche en une masse amorphe qui, au contact de l'air humide, se convertit en une gelée demi-transparente, entièrement soluble dans l'eau.

Le *protochlorure anhydre*, $GaCl^2$, se présente sous la forme de cristaux blancs, fusibles à 164° et bouillant vers 535° . Une fois fondu, il se maintient facilement en surfusion. Au contact de l'eau il se dissout avec dégagement de gaz (hydrogène) et formation d'un dépôt brun ou gris de sous-oxyde.

On connaît également deux bromures et deux iodures de gallium, correspondant aux deux chlorures.

Chlorure d'indium, InCl^3 . — Le chlorure anhydre a été obtenu par l'action directe du chlore sur le métal ou du chlore sur un mélange intime d'oxyde d'indium et de charbon chauffé au rouge vif. Il se sublime en feuillets blancs, brillants, déliquescents à l'air. Ses solutions aqueuses se laissent concentrer sans décomposition.

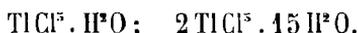
La densité de vapeur du chlorure d'indium conduit à la formule simple InCl^3 pour $\text{In} = 113,4$. On avait d'abord attribué à l'indium le poids atomique 75,8, en l'envisageant comme métal bivalent et donnant un oxyde InO et un chlorure InCl^2 .

Le chlorure d'indium forme des sels doubles avec les chlorures alcalins : $\text{InCl}^3 \cdot 3\text{ClK}$, $4,5\text{H}^2\text{O}$; $\text{InCl}^3 \cdot 2\text{ClAzH}^4 \cdot \text{H}^2\text{O}$.

Le bromure et l'iodure d'indium InBr^3 et InI^3 se préparent directement.

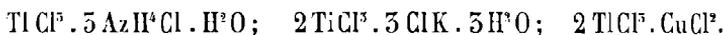
Chlorure thallique ou *perchlorure de thallium*, TlCl^3 . — Pour le préparer, on chauffe le chlorure thalleux, TlCl , à une température voisine de son point de fusion, dans un courant de chlore. La masse fondue prend d'abord une couleur ambrée, puis se décolore et cristallise pas refroidissement. Le protochlorure de thallium traité par l'eau régale ou par un courant de chlore en présence de l'eau se convertit en une solution de perchlorure qui, évaporée dans une atmosphère de chlore, fournit un résidu cristallin déliquescent.

On a décrit plusieurs hydrates de ce chlorure :



A 100° le chlorure thallique se transforme en chlorure thalleux avec perte de chlore.

Le chlorure thallique forme des combinaisons doubles avec d'autres chlorures métalliques :



Au chlorure thallique correspondent le bromure et l'iodure thallique.

Le *sesquichlorure de thallium*, obtenu par l'action du chlore à température élevée sur le métal, se laisse envisager comme une combinaison de trichlorure et de protochlorure $\text{TlCl}^3 \cdot 3\text{TlCl}$.

Il se présente sous la forme d'une masse cristalline jaune pâle, fusible en un liquide brun, peu soluble dans l'eau froide.

OXYDES ET HYDRATES D'OXYDES.

Oxyde de gallium, Ga^2O^3 . — L'oxyde anhydre que l'on obtient par la calcination du nitrate est blanc, fixe et infusible au rouge blanc. Au

rouge cerise l'hydrogène le transforme en un oxyde inférieur (GaO^2), bleuâtre et le réduit partiellement à l'état métallique à une température plus élevée.

L'hydrate de gallium est blanc, gélatineux, assez semblable à l'hydrate d'alumine, soluble dans les alcalis et un peu soluble dans l'ammoniaque caustique et les carbonates et bicarbonates alcalins.

On l'obtient en précipitant par l'ammoniaque ou par un alcali caustique, non employé en excès, une solution d'un sel de gallium. La présence de l'acide tartrique empêche la précipitation.

Caractères des sels de gallium. — Incolores. L'hydrogène sulfuré ne précipite pas les solutions de sels de gallium purs en présence des acides chlorhydrique, sulfurique, acétique, ni les solutions ammoniacales ou potassiques de l'oxyde.

Avec les solutions alcalines ou faiblement acidulées, ou encore celles qui ne renferment pas d'autre acide libre que l'acide acétique et qui contiennent en plus des sels de zinc, de manganèse, de fer, de cuivre, d'argent ou de l'acide arsénieux susceptibles d'être précipités par l'hydrogène sulfuré, le gallium peut être entraîné.

Il en est de même avec le sulfhydrate d'ammoniaque; les solutions alcalines de gallium ne sont précipitées que par entraînement, lorsqu'elles contiennent d'autres métaux précipitables par ce réactif.

La potasse donne un précipité d'hydrate de gallium très soluble dans un excès de réactif. Les carbonates alcalins, l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque précipitent l'oxyde de gallium, qui se redissout dans un excès, en partie du moins.

Le cyanure jaune précipite les sels de gallium en présence d'un excès d'acide chlorhydrique; la réaction est très sensible et permet de reconnaître des traces de ce métal.

Le zinc métallique sépare le gallium sous forme d'oxyde hydraté floconneux, non adhérent, dès que la liqueur devient basique.

Oxyde d'indium, In^2O^3 . — L'oxyde d'indium, que l'on obtient par calcination de l'hydrate, du nitrate, du carbonate, ou par la combustion du métal, à température élevée, est jaune à froid et brun à chaud, aisément soluble dans les acides; réductible par le charbon, l'hydrogène et le sodium.

L'hydrate d'oxyde, précipité par l'ammoniaque caustique dans une solution d'un sel d'indium, est blanc, gélatineux et se contracte par l'ébullition du liquide au sein duquel il s'est formé. Il est insoluble dans une solution bouillante de sel ammoniac.

Les sels d'indium sont incolores, de saveur métallique, généralement solubles dans l'eau, plus à froid qu'à chaud; ils cristallisent difficilement.

Avec l'hydrogène sulfuré les sels d'indium se comportent comme ceux du zinc : pas de précipité en liqueur contenant un acide minéral fort ; précipitation incomplète en liqueur neutre ; précipitation complète de sulfure jaune lorsque l'acide est de l'acide acétique.

Le sulfhydrate d'ammoniaque en liqueur neutre ou alcaline précipite un hydrosulfure blanc, devenant jaune par dessiccation.

L'ammoniaque précipite de l'hydrate blanc $\text{In}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, insoluble dans un excès ; la présence de l'acide tartrique empêche cette précipitation.

La potasse précipite de l'hydrate d'indium momentanément soluble dans un excès.

Les carbonates alcalins donnent un précipité de carbonate.

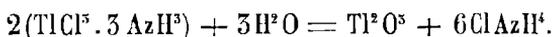
Le cyanure jaune précipite en blanc.

Le zinc et le cadmium donnent avec les solutions d'indium un dépôt métallique d'indium.

Les sels d'indium colorent la flamme d'un bec Bunsen en violet ; le spectre de cette flamme présente des raies caractéristiques.

Oxyde thallique, Tl^2O^3 . — L'oxyde anhydre est noir, l'oxyde hydraté $\text{Tl}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ est brun.

On obtient l'oxyde anhydre noir en oxydant directement le métal en présence d'un excès d'oxygène ou en décomposant par l'eau le chloramidure de thallium $\text{TlCl}^3 \cdot 5\text{AzH}^3$, qui se forme en ajoutant une solution d'ammoniaque dans l'alcool absolu à du trichlorure mélangé d'alcool. Au contact de l'eau on a



Le peroxyde hydraté se prépare par l'action d'un alcali sur une solution de trichlorure, ou en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution d'un sel thalleux additionné d'un excès de potasse. Il ne peut être déshydraté sans perte d'oxygène.

Le peroxyde ne fond pas au rouge sombre ; au rouge vif il se décompose en oxygène et en protoxyde qui fond. Il ne s'unit pas aux alcalis.

L'acide sulfureux le convertit en sulfate thalleux.

Les sels thalliques se décomposent aisément par l'eau, qui précipite de l'hydrate thallique, et par la chaleur, qui les convertit en sels thalleux avec dégagement d'oxygène. Ils ne sont solubles qu'à la faveur d'un excès d'acide. Ces solutions donnent avec les alcalis et l'ammoniaque des précipités bruns d'hydrate thallique. Leurs principaux caractères sont ceux des sels thalleux, en lesquels il est facile de les transformer par l'emploi des agents réducteurs.

OXYSELS DE GALLIUM. — *Sulfate*, $(\text{SO}^4)^3\text{Ga}^2$. — Incolore, très soluble

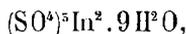
dans l'eau et même hygrométrique. Cristallise facilement en lamelles douces au toucher. Sa solution étendue et neutre se trouble par l'ébullition par suite de la formation d'un sous-sulfate qui se redissout à froid. L'acide acétique libre, en quantité suffisante, empêche cette décomposition.

Sous l'influence d'une température supérieure à 400°, il perd de l'acide sulfurique et au rouge vif se décompose entièrement avec résidu d'oxyde.

Le sulfate de gallium forme avec le sulfate d'ammoniaque un sel double, isomorphe avec l'alun ammoniacal dont il possède la constitution $(\text{SO}^4)^5\text{Ga}^3 \cdot \text{SO}^4(\text{AzH}^4)^2 \cdot 24\text{H}^2\text{O}$, et auquel il ressemble beaucoup par son aspect et sa solubilité.

Azotate, $(\text{AzO}^3)^6\text{Ga}^3$. — Masse blanche cristallisée, déliquescente, perdant 63,8 pour 100 de son poids lorsqu'on le chauffe à 200° dans un courant d'air sec. La calcination le décompose avec résidu d'oxyde.

OXYSELS D'INDIUM. — *Sulfates*. — L'oxyde d'indium dissous dans un excès d'acide sulfurique étendu fournit par évaporation une masse cristalline déliquescente d'un sel acide. En chassant par une chaleur modérée l'excès d'acide, on obtient le sulfate neutre anhydre; la solution de ce sel donne par concentration une masse gommeuse

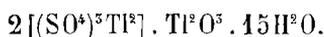


qu'une température plus élevée transforme en sulfate basique insoluble.

Le sulfate neutre d'indium s'unit au sulfate d'ammoniaque pour donner un alun $(\text{SO}^4)^5\text{In}^3 \cdot \text{SO}^4(\text{AzH}^4)^2 \cdot 24\text{H}^2\text{O}$, cristallisé en octaèdres solubles dans la moitié de leur poids d'eau froide. A 56° les solutions d'alun d'indium cristallisent avec 8 H²O.

Azotate, $(\text{AzO}^3)^6\text{In}^3 \cdot 9\text{H}^2\text{O}$. — Prismes déliquescents, perdant 6 molécules d'eau à 100°. Soluble dans l'alcool; il est impossible de le déshydrater complètement sans éliminer de l'acide azotique et former un sel basique.

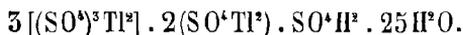
OXYSELS THALLIQUES. — *Sulfates*. — Le peroxyde de thallium se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec élévation de température. L'acide sulfurique étendu d'environ son poids d'eau dissout également le peroxyde de thallium sous l'influence de la chaleur. Par refroidissement il se dépose de fines aiguilles blanches contenant



Les eaux mères fournissent au bout de quelques jours des prismes transparents, accompagnés d'une poudre amorphe; enfin, les dernières

eaux mères additionnées d'acide sulfurique donnent un abondant précipité offrant la même composition que la poudre blanche et qui renferme $2(\text{SO}^4\text{H}^2) \cdot \text{TI}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$.

Les cristaux prismatiques sont formés d'une combinaison de sulfate thallique et de sulfate thalleux,



En concentrant la solution du peroxyde de thallium dans l'acide sulfurique, on obtient le sulfate thallique, cristallisé en lamelles minces, $(\text{SO}^4)^3\text{TI}^2 + 7\text{H}^2\text{O}$, perdant 6 molécules d'eau à 220° .

Les sulfates thalliques sont décomposés par un excès d'eau en peroxyde qui se précipite et en acide sulfurique.

Azotate thallique, $(\text{AzO}^3)^3\text{TI}^2 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. — S'obtient en dissolvant le peroxyde de thallium fraîchement précipité dans l'acide azotique concentré et chaud. Au bout de quelques jours le sel se sépare en cristaux volumineux, incolores, déliquescents, que l'eau décompose instantanément.

COMBINAISONS DE L'OR FONCTIONNANT COMME MÉTAL TRIVALENT.

Trichlorure d'or, AuCl^3 . — Ce sel se prépare aisément en dissolvant l'or métallique dans l'eau régale et en évaporant la solution à une température peu supérieure à 100° . On obtient ainsi une masse jaune-rougeâtre demi-cristalline, très soluble dans l'eau et même déliquescente, qui perd facilement une partie de son chlore sous l'influence de la chaleur et de la lumière; vers 200° il se forme du protochlorure AuCl ; au-dessus de 200° , il reste de l'or métallique.

Lorsqu'on dirige un courant de chlore sec sur de minces feuilles d'or maintenues à 300° , il se sublime de longues aiguilles rougeâtres de trichlorure.

Ce sel est non seulement très soluble dans l'eau, mais il se dissout également dans l'alcool et dans l'éther. Les solutions sont jaunes.

Les agents réducteurs, acides sulfureux, phosphoreux, hypophosphoreux, oxalique, arsénieux, azoteux, les sels ferreux, stanneux, cuivreux, mercureux et même l'hydrogène libre en séparent de l'or métallique.

On a décrit un grand nombre de chlorures doubles, $\text{AuCl}^3 \cdot \text{ClX}$, cristallisant facilement en longs prismes quadrangulaires :



Ces chloraurates cristallisent généralement avec facilité, avec plus ou moins d'eau.

Tribromure d'or, AuBr^3 . — Se présente sous la forme de cristaux écarlates, doués d'un pouvoir colorant assez grand; sa solution est

rouge. On le prépare en immergeant des feuilles d'or dans de l'eau de brome et en évaporant la liqueur, une fois la solution effectuée.

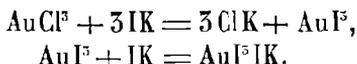
L'acide bromhydrique réagit à chaud sur le trichlorure d'or ; il se dégage de l'acide chlorhydrique et il reste du bromure soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. L'éther enlève le bromure d'or, comme le chlorure, à ses solutions aqueuses.

L'action des réactifs sur le bromure est la même que sur le chlorure.

Ce sel s'unit aux autres bromures métalliques et forme des bromaurates cristallisant avec plus ou moins d'eau :



Triiodure d'or, AuI^3 . — En ajoutant du trichlorure d'or à une solution aqueuse d'iodure de potassium, on provoque la formation d'un précipité vert foncé de triiodure d'or. Ce précipité se redissout tant qu'il reste un excès d'iodure alcalin, avec lequel il s'unit pour donner un sel double :



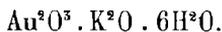
L'iodure aurique est moins stable que le chlorure et le bromure.

Oxyde aurique, Au^2O^3 . — On le connaît surtout à l'état d'hydrate.

Une solution concentrée de chlorure d'or est additionnée d'assez de potasse caustique pour redissoudre le précipité jaune d'oxychlorure qui se forme d'abord. La liqueur brun foncé est chauffée jusqu'à ce qu'elle ait pris une coloration jaune pâle et contienne de l'aurate de potasse. L'hydrate aurique est ensuite précipité par l'acide sulfurique.

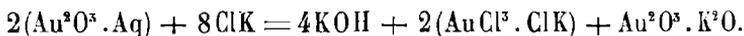
Le précipité est dissous dans l'acide azotique concentré et la solution est précipitée par un excès d'eau ; le précipité est lavé. Après dessiccation à la température ordinaire et à l'abri de la lumière, il se présente sous la forme d'une poudre ou d'une masse brune, décomposable en or métallique et en oxygène à une température de 245°.

L'hydrate aurique est facilement réductible par l'hydrogène, le charbon, l'alcool bouillant, altérable à la lumière. Ses tendances basiques sont très faibles. Il se dissout, il est vrai, dans les acides sulfurique et azotique concentrés, mais l'eau le reprécipite de ces solutions. Par contre il fonctionne comme acide vis-à-vis des bases fortes ; la potasse et la soude caustique le dissolvent en donnant des aurates alcalins solubles en jaune dans l'eau :



Les solutions des aurates alcalins précipitent les solutions des sels métalliques (aurates métalliques insolubles).

Une solution bouillante de chlorure de potassium réagit sur l'hydrate aurique, d'après l'équation



La solution d'oxyde aurique dans l'acide azotique fumant, concentrée d'abord à la température de 60°, puis dans le vide, à la température ordinaire et au-dessus de chaux vive, dépose de volumineux cristaux fusibles à 72°, contenant $(\text{AzO}^3)^3\text{Au} \cdot \text{AzO}^3\text{H} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$.

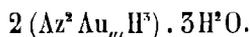
L'azotate aurique traité à 200° par l'acide sulfurique concentré donne une poudre cristalline jaune-citron répondant à la formule $\text{SO}^4\text{H} \cdot (\text{AuO})$.

On connaît également un sulfate double auricopotassique $(\text{SO}^4)^2\text{Au}_m\text{K}$, formé par addition de bisulfate de potasse à la solution sulfurique du sel précédent.

L'aurate de potasse cristallise, lorsqu'on concentre sa solution dans le vide, en aiguilles jaunes très solubles, à réaction alcaline. Sa composition répond à la formule $\text{AuO}^3\text{K} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$.

Traitées par la magnésie, les solutions de trichlorure d'or fournissent un précipité d'aurate de magnésie $\text{Au}^2\text{O}^3 \cdot \text{MgO}$, que l'acide azotique concentré transforme en oxyde d'or anhydre Au^3O^3 , tandis que l'acide azotique étendu le convertit en hydrate $\text{Au}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$.

Combinaisons ammoniacales. — Par digestion de l'hydrate aurique avec l'ammoniaque caustique il se forme un produit vert-olive, qui séché détone avec violence par le frottement ou vers 143° (*or fulminant*). D'après les rapports des produits de sa décomposition (or, azote, eau et ammoniaque), on a été amené à lui donner la formule



Les acides dissolvent l'or fulminant à froid et la potasse le reprécipite de cette solution. Ce corps se comporte donc comme une base.

SELS DE BISMUTH.

Nous avons décrit (t. II, p. 428) l'oxyde de bismuth et les combinaisons correspondantes du métal métalloïde avec les éléments de la famille du chlore. Il nous reste à parler des caractères des sels de bismuth dans lesquels l'oxyde Bi^3O^3 joue le rôle de base.

Les sels de bismuth sont incolores. Ceux qui sont solubles ont une saveur styptique désagréable, une réaction acide et se décomposent par l'eau avec production de sels basiques insolubles dans l'eau, solubles dans un excès d'acide.

L'hydrogène sulfuré donne un précipité noir dans les solutions acides

des sels de bismuth. Le sulfure formé est insoluble dans les sulfhydrates alcalins.

La potasse, la soude et l'ammoniaque donnent avec les sels de bismuth des précipités blancs d'hydrate, insolubles dans un excès de réactif. La présence de l'acide tartrique n'empêche pas cette précipitation, pas plus que la décomposition des sels par l'eau et la formation de sels basiques insolubles.

Les carbonates alcalins et le carbonate d'ammoniaque précipitent en blanc les sels de bismuth (hydrocarbonate). Le précipité ne se dissout pas dans un excès de réactif.

Le ferrocyanure de potassium donne un précipité blanc insoluble dans les acides étendus.

Les sels bismuthiques chauffés sur le charbon, au chalumeau, avec du carbonate de soude fournissent un globule métallique assez fusible et cassant, avec formation d'un enduit jaune d'oxyde, qui est brun à chaud.

Azotate de bismuth, $(\text{AzO}^3)^3\text{Bi} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — Prismes anorthiques, volumineux et transparents, solubles dans l'acide azotique étendu. Il prend naissance lorsqu'on dissout le bismuth dans l'acide azotique et que l'on concentre la liqueur acide à cristallisation.

Vers 260° il se décompose complètement, en laissant de l'oxyde de bismuth.

L'eau le décompose en lui enlevant de l'acide azotique avec formation de sous-nitrate de bismuth insoluble $\text{Az}^2\text{O}^5 \cdot \text{Bi}^3\text{O}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, ou $(\text{AzO}^4)_{III}\text{Bi} \cdot \text{H}^2\text{O}$ ou $(\text{AzO}^4)_{III}\text{Bi}^2(\text{BiO})$, orthoazotate de bismuthyle.

On obtient le même sous-nitrate en chauffant le nitrate à 450°.

Le sous-nitrate de bismuth, dont les applications en médecine sont importantes, est insoluble dans l'eau lorsqu'il a été convenablement préparé.

On l'obtient facilement en dissolvant 1 partie de bismuth pur en poudre dans 3 parties d'acide azotique pur à 35° Baumé. La solution évaporée aux deux tiers est versée dans 50 fois son poids d'eau froide; le précipité est lavé et séché.

Sulfates de bismuth. — Le sulfate normal $(\text{SO}^4)^3\text{Bi}^2 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ se prépare en dissolvant l'oxyde dans l'acide sulfurique concentré. En chassant l'excès d'acide par la chaleur, on obtient une masse blanche amorphe, soluble dans l'acide sulfurique étendu. La solution concentrée le dépose en aiguilles.

L'eau le décompose avec formation d'un sulfate basique insoluble.

L'acide sulfurique versé dans une solution d'azotate de bismuth dans l'acide azotique étendu provoque la séparation de fines aiguilles contenant $2\text{SO}^5 \cdot \text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$.

Combinaisons des métaux tétravalents.

PREMIER GROUPE.

ÉTAIN, PLOMB, TITANE, GERMANIUM, ZIRCONIUM, THORIUM.

L'étain, le plomb et le germanium fonctionnent aussi comme éléments bivalents. Les combinaisons de cet ordre ont été étudiées ailleurs pour l'étain et le plomb et nous n'avons plus à y revenir. Les combinaisons bivalentes du germanium prendront place ici comme annexes.

1° Combinaisons halogéniques de la forme MX^4 .

Tétrachlorure d'étain, $SnCl^4$. — Liqueur fumante de Libavius. A l'état anhydre, il constitue un liquide incolore, fumant à l'air. Densité = 2,28. Bout à 120° .

Se prépare, comme les chlorures des métalloïdes, par combinaison directe des deux éléments. On fait passer un rapide courant de chlore sec sur de l'étain chauffé légèrement dans une cornue communiquant avec un ballon tubulé. Le produit distille au fur et à mesure de sa formation. Au début il peut être coloré en jaune par du chlore en excès, qu'on enlève en redistillant sur un peu de poudre d'étain.

Le tétrachlorure d'étain s'unit directement aux chlorures anhydres des métalloïdes :

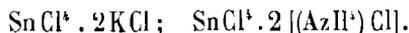
- $SnCl^4 \cdot 2SnCl^4$. . . cristaux jaunes, très fusibles et volatils à 50° .
- $2SnCl^4 \cdot PhCl^5$. . . cristaux incolores brillants, sublimables à 220° .
- $SnCl^4 \cdot PhOCl^5$. . . cristaux fusibles à 58° .
- $SnCl^4 \cdot 2AzOCl$. . . octaèdres brillants, sublimables.

En absorbant l'humidité de l'air, le perchlorure d'étain donne des cristaux rhomboédriques d'un hydrate contenant $SnCl^4 \cdot 3H^2O$, fusible à 80° .

On connaît deux autres hydrates cristallisés, $SnCl^4 \cdot 5H^2O$ et $SnCl^4 \cdot 8H^2O$, obtenus par concentration d'une solution aqueuse de chlorure stannique ; le dernier se dépose à basse température.

Par l'ébullition les solutions étendues de chlorure stannique se décomposent avec dépôt d'acide stannique. Une grande dilution produit le même effet à froid.

Sous le nom de *chlorostannates* on désigne une classe de sels doubles formés par l'union du chlorure stannique avec divers chlorures métalliques :



Tétrabromure d'étain, SnBr^4 . — Cristaux fusibles à 3° ; bout à 210° . Densité = 3,32. Se forme directement.

Chlorobromures d'étain, SnCl^3Br et SnClBr^3 , formés par l'action du brome sur SnCl^2 anhydre :



Iodure stannique, SnI^4 . — Octaèdres rouge-orangé, fusibles à 146° , sublimables à 180° et bouillant à 195° . Densité = 4,6. Soluble dans le sulfure de carbone, la benzine, l'éther, l'alcool. Se forme par combinaison directe (limaille d'étain et iode en présence du sulfure de carbone).

Tétrachlorure de plomb, PbCl^4 . — La fonction tétravalente du plomb n'est nettement accusée que dans les combinaisons organométalliques telles que $\text{Pb}(\text{C}^2\text{H}^5)^4$, $\text{Pb}(\text{C}^2\text{H}^5)^4$.

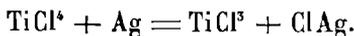
Parmi les combinaisons métalliques, le tétrachlorure, corps bien instable, est le seul représentant de cet ordre de composés.

Il n'existe qu'en solution et se forme lorsqu'on dissout le bioxyde de plomb dans l'acide chlorhydrique concentré et froid. La facilité avec laquelle il se scinde en chlore libre et bichlorure de plomb rend compte de ses propriétés énergiquement oxydantes et décolorantes.

Tétrachlorure de titane, TiCl^4 . — Liquide incolore, fumant à l'air. Densité = 1,7609; bout à 135° . Il se dissout dans l'eau froide, mais la solution dépose à la longue de l'oxychlorure à froid, et en quelques instants sous l'influence de la chaleur. Il se prépare comme le chlorure de silicium (action du chlore sec sur un mélange intime de charbon et d'acide titanique chauffé au rouge).

Le tétrachlorure de titane se combine directement à l'ammoniaque, $\text{TiCl}^4 \cdot 4\text{AzH}^3$, et à divers chlorures de métalloïdes, ainsi qu'au chlorure d'azotyle, $\text{TiCl}^4 \cdot 2\text{AzOCl}$, à l'oxychlorure de phosphore, au chlorure d'acétyle, au chlorure de cyanogène.

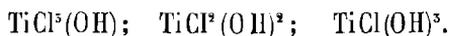
Lorsqu'on fait passer à travers un tube en porcelaine chauffé au rouge un courant d'hydrogène chargé de vapeurs de chlorure titanique, il se dépose contre les parties froides du tube des lamelles brillantes, hexagonales, violet foncé, solubles en violet dans l'eau. Le corps ainsi formé est du *sesquichlorure*, Ti^3Cl^6 ; il prend aussi naissance lorsqu'on chauffe à 180° , en tube scellé, du chlorure titanique et de l'argent métallique divisé :



Le sesquichlorure chauffé dans un courant d'hydrogène se transforme en *bichlorure* TiCl^2 , noir et volatil au rouge, soluble dans l'eau avec dégagement d'hydrogène.

Au sesquichlorure Ti^3Cl^6 correspond un oxychlorure $Ti^2O^4Cl^2$, sublimable en lamelles jaune d'or. Il a été obtenu en faisant réagir l'hydrogène sur le tétrachlorure, au rouge et en présence d'acide titanique.

Les oxychlorures obtenus par voie humide (action de l'eau sur le tétrachlorure) sont de véritables chlorhydrines du type TiX^4 , OH remplaçant Cl :



Tétrabromure de titane, $TiBr^4$. — Masse cristalline ambrée; fond à 39° ; distille à 250° . Se prépare par l'action du brome, au rouge, sur un mélange intime de charbon et d'acide titanique.

Tétraiodure de titane, TiI^4 . — Masse brun-rouge, fusible à 450° ; bout à 360° , fume à l'air et se dissout dans l'eau. Il cristallise par le refroidissement du corps fondu en volumineux octaèdres. Pour le préparer, on fait réagir l'acide iodhydrique gazeux sur le tétrachlorure maintenu en ébullition, ou encore l'iode sur le titane.

Tétrafluorure de titane, $TiFl^4$. — A été obtenu sous la forme d'un liquide jaune, décomposable par l'eau, en distillant un mélange d'acide titanique, de fluorure de calcium et d'acide sulfurique.

L'acide hydrofluotitanique et les fluotitanates ont été étudiés plus haut (p. 412).

Chlorure de zirconium, $ZrCl^4$. — On l'obtient anhydre en dirigeant un courant de chlore sec sur un mélange intime de zircone et de charbon porté au rouge. Le chlorure formé se sublime à l'état d'un composé blanc, volatil et soluble dans l'eau.

La solution aqueuse donne par évaporation des aiguilles soyeuses, constituées par un oxychlorure hydraté, $ZrOCl^2 \cdot 8H^2O$.

Sous l'influence de la chaleur, l'oxygène le convertit en oxychlorure du type M^2X^8 (Zr^2OCl^6).

Bromure de zirconium, $ZrBr^4$. — Poudre cristalline blanche, que l'eau convertit en un oxybromure $ZrOBr^2$. Il est volatil et déliquescent.

Fluorure de zirconium, $ZrFl^4$. — Cristaux anorthiques, brillants, solubles dans l'eau, avec formation d'oxyfluorure.

Il se prépare en chauffant la zircone avec un excès de fluorhydrate d'ammonium, excès que l'on expulse par la chaleur.

Le fluorure de zirconium s'unit à l'acide fluorhydrique et aux fluorures métalliques pour donner l'acide fluozirconique et les fluozirconates dont il a été question page 413.

Chlorure de thorium, $ThCl^4$. — Il se sublime anhydre sous forme de prismes d'apparence orthorhombique lorsqu'on fait passer un courant de chlore sec à travers un mélange intime de charbon et de tho-

rine (ThO^2). Difficilement fusible, non volatil à 440° , soluble dans l'eau. La solution aqueuse, évaporée à consistance sirupeuse, fournit une masse cristalline déliquescente, contenant $\text{Th Cl}^4 \cdot 8 \text{H}^2\text{O}$.

Fluorure de thorium, Th Fl^4 . — Il n'est connu qu'à l'état hydraté, forme sous laquelle il se précipite en gelée devenant pulvérulente par la dessiccation et contenant $4 \text{H}^2\text{O}$ dont il perd la moitié à 200° . A une température plus élevée il dégage de l'acide fluorhydrique et laisse un résidu de thorine.

Le fluorure de thorium est insoluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique. Il s'unit aux fluorures alcalins et donne des fluorures doubles tels que $\text{Th Fl}^4 \cdot 2 \text{Cl K}$.

GERMANIUM ET COMBINAISONS HALOGÉNIQUES. — Le germanium a été récemment découvert par Winkler, dans l'argyrolite ou minerai d'argent sulfuré de Freiberg. L'attention de ce savant avait été éveillée par une perte constante de 6 à 7 pour 100 observée dans les analyses de ce minerai.

Pour isoler le germanium, Winkler fond le minerai finement pulvérisé, au rouge sombre, avec parties égales de soude et de soufre. La masse, broyée après refroidissement, est épuisée par l'eau bouillante et le résidu insoluble est repris de même une deuxième fois.

La solution contient de l'arsenic, de l'antimoine et le germanium sous forme de sulfosels solubles. On neutralise exactement par l'acide sulfurique. Au bout de 24 heures on sépare le dépôt, composé de soufre et de sulfures d'arsenic et d'antimoine. La liqueur filtrée retenant le germanium est sursaturée par l'acide chlorhydrique et traitée par un excès d'hydrogène sulfuré qui précipite le germanium sous forme de flocons blancs; on lave le dépôt à l'acide chlorhydrique chargé d'hydrogène sulfuré et enfin à l'alcool également saturé de ce gaz.

Après grillage du sulfure, on traite par l'acide azotique, on évapore à sec et on calcine, ce qui laisse un résidu d'oxyde.

Un autre procédé consiste à projeter dans un creuset porté au rouge un mélange de 1 partie d'argyrolite, 0,6 de salpêtre et 0,8 de carbonate de potasse. L'argent se sépare à l'état métallique. La scorie est épuisée par l'eau bouillante, la solution est acidulée par l'acide sulfurique, évaporée, et le résidu est calciné pour décomposer le sulfate. En reprenant par l'eau froide, on obtient un résidu d'oxyde, que l'on purifie en le transformant en fluorure double peu soluble, au moyen de l'acide fluorhydrique et du fluorure de potassium.

Le fluorure double de germanium et de potassium peut fournir directement le métal quand on le chauffe avec du sodium; ou bien on le transforme en sulfate, que l'on calcine, et on réduit l'oxyde qui reste par l'hydrogène, à chaud.

GERMANIUM. — Poids atomique 72,32; symbole Ge. Densité = 5,469. Fond vers 900°; le métal fondu cristallise par refroidissement en octaèdres réguliers, brillants, grisâtres. Il ne se volatilise pas à 1550°. Inattaquable par l'acide chlorhydrique.

L'eau régale et l'acide azotique le transforment en oxyde.

L'acide sulfurique concentré et chaud le dissout avec production d'un sulfate acide, décomposable par la calcination.

Chlorures de germanium. — On en connaît deux, qui correspondent aux chlorures stanneux et stannique : GeCl^2 et GeCl^4 .

Le premier, *chlorure germaneux* GeCl^2 , prend naissance lorsqu'on chauffe le sulfure de germanium dans un courant de gaz acide chlorhydrique. Liquide incolore, bouillant à 72°, décomposable par l'eau avec formation d'oxychlorure ou d'oxyde GeO .

Le gaz chlorhydrique et le germanium métallique réagissent à chaud pour donner un composé analogue au silicichloroforme GeHCl^3 .

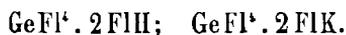
Le *chlorure germanique*, GeCl^4 , formé par l'action directe du chlore sur le métal, se présente sous la forme d'un liquide incolore, bouillant à 86°, fumant à l'air. Il forme un hydrate cristallisé, mais finit par se décomposer au contact de l'eau.

Le *bromure germanique*, GeBr^4 , ressemble beaucoup au chlorure.

L'*iodure germanique*, GeI^4 , est solide, orangé, fusible à 144° et distille entre 350° et 400°.

Le *fluorure germanique*, GeFl^4 , se prépare en attaquant l'oxyde par l'acide fluorhydrique; il cristallise en combinaison avec de l'eau après concentration de la liqueur, mais ne peut être séché sans décomposition.

Le fluorure germanique s'unit à l'acide fluorhydrique et aux fluorures alcalins :



2° Oxydes et hydrates d'oxydes des métaux tétravalents de la forme MO^2 .

OXYDES D'ÉTAIN. — L'étain forme avec l'oxygène deux oxydes : l'oxyde stanneux SnO , décrit, ainsi que son hydrate, page 535; l'oxyde stannique ou acide stannique SnO^2 , décrit, ainsi que ses hydrates et les sels correspondants (stannates et métastannates), pages 400 et suivantes.

OXYDES DE PLOMB. — 1° *Protoxyde de plomb*, PbO (voir p. 533).

2° *Bioxyde de plomb*, PbO^2 . — Oxyde puce de plomb.

Il se présente sous la forme d'une poudre brun foncé, insoluble dans l'eau. Ses tendances sont plutôt acides que basiques.

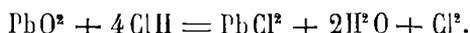
Il ne donne avec les acides que des combinaisons très instables.

On connaît une combinaison définie de bioxyde de plomb et d'oxyde de potassium, $PbO^2 \cdot K^2O \cdot 3H^2O$, que l'on obtient en cristaux octaédriques en chauffant du bioxyde de plomb, dans un creuset d'argent, avec une solution concentrée de potasse caustique, jusqu'à élimination de la majeure partie de l'eau ; on reprend la masse par une petite quantité d'eau chaude et on décante la partie claire. Le plombate de potasse se dépose par refroidissement. Ce sel est soluble dans la potasse bouillante, décomposable par l'eau et les acides, qui séparent du bioxyde.

Le minium ou plombate de plomb, $PbO^2 \cdot PbO$, traité à froid par l'acide acétique concentré ou par l'acide phosphorique moyennement concentré, se dissout entièrement. La solution donne avec l'acide sulfurique étendu un précipité de sulfate de plomb, $SO^4 Pb$, tandis qu'il reste du sulfate de bioxyde en solution ; mais il suffit de chauffer ou de diluer la liqueur pour séparer le bioxyde.

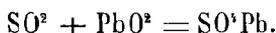
Le bioxyde de plomb, surtout en présence d'un acide, acide acétique, constitue un oxydant énergique, fréquemment employé en chimie organique.

Chauffé avec l'acide chlorhydrique, il dégage du chlore et donne du chlorure de plomb :

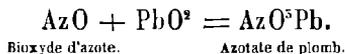


A froid il se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré sans dégager de chlore ; dans ce cas il se forme du tétrachlorure $PbCl^4$, très instable.

Il absorbe le gaz sulfureux en se convertissant en sulfate de plomb :



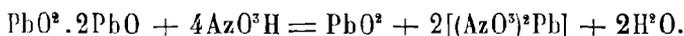
On a de même



Bioxyde d'azote.

Azotate de plomb.

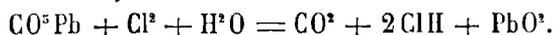
Le bioxyde se prépare facilement par l'action de l'acide azotique étendu sur le minium ou oxyde rouge. Cet oxyde peut, en effet, être envisagé comme du plombate d'oxyde de plomb ; l'acide azotique dissout l'oxyde de plomb PbO et laisse le bioxyde insoluble :



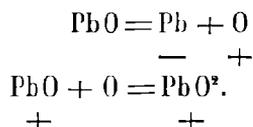
Il suffit de laver à l'eau bouillante la poudre brune insoluble qui reste après le traitement à l'acide azotique étendu de son volume d'eau et de sécher à 100° .

On peut aussi précipiter par le carbonate de soude employé en léger excès une solution d'acétate ou de nitrate de plomb et faire passer dans

la liqueur tenant en suspension le carbonate de plomb un courant de chlore jusqu'à transformation complète :



L'électrolyse d'une solution alcaline d'oxyde de plomb, effectuée par un courant faible, donne naissance à un dépôt de bioxyde hydraté $\text{PbO}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$ ou PbO^2H^2 au pôle positif, par suite d'une action secondaire de l'oxygène sur l'oxyde dissous :



Le peroxyde naturel ou plattnérite se trouve en cristaux prismatiques à 6 pans.

Sous l'influence de la chaleur le bioxyde de plomb perd de l'oxygène et se convertit successivement en minium, puis en protoxyde.

Minium. — Le minium constitue un oxyde intermédiaire ou salin, que l'on peut envisager comme une combinaison de PbO^2 avec PbO en proportions un peu variables.

Il prend naissance par le grillage du protoxyde divisé (*massicot*) au contact de l'air, à une température qui ne doit pas dépasser 300° .

Déarrassé de l'excès de protoxyde qu'il peut retenir, au moyen d'une digestion avec une solution d'acétate de plomb neutre, il contient $\text{PbO}^2 \cdot 2\text{PbO}$.

Il se trouve quelquefois à l'état cristallisé dans les fours à minium.

La calcination le ramène à l'état de protoxyde, avec élimination d'oxygène.

Ce produit est employé comme couleur minérale, surtout pour couvrir et protéger les objets en fer exposés à l'air ; il entre dans la fabrication du cristal et de certains émaux ; il est vrai qu'il n'agit qu'en se transformant en protoxyde et qu'il pourrait être remplacé à la rigueur par ce dernier : cependant sa fonction oxydante peut servir à augmenter la pureté du cristal en suroxydant le fer contenu en petites quantités dans la masse.

OXYDES DE TITANE. — 1° *Bioxyde, acide titanique*, TiO^2 (voir p. 594 et suivantes).

2° *Sesquioxyde*, Ti^2O^3 . — Les solutions violettes de sesquichlorure de titane fournissent par la potasse caustique un précipité floconneux brun foncé, d'hydrate de sesquioxyde, qui passe au bleu avec dégagement d'hydrogène par suite de la formation d'un oxyde bleu intermé-

diaire, identique avec le produit bleu résultant de l'action du zinc sur une solution de bioxyde dans l'acide chlorhydrique.

L'hydrogène réagit lentement à chaud sur le bioxyde TiO^2 et le convertit en sesquioxyde ; si l'opération a lieu en présence de tétrachlorure de titane, le sesquioxyde présente l'apparence de petits cristaux cuivrés, isomorphes avec le fer oligiste.

Le sesquioxyde de titane joue le rôle d'une base faible et donne des sels : sesquichlorure ; sulfate de sesquioxyde $(SO^4)^5Ti^2 \cdot 8H^2O$, obtenu en dissolvant le titane pulvérulent dans l'acide sulfurique et en évaporant la liqueur.

OXYDES DE GERMANIUM. — 1° *Bioxyde de germanium*, GeO^2 . — Poudre blanche, dense (4,7) ; soluble dans 247 parties d'eau à 20°.

Par évaporation de sa solution aqueuse, il se dépose en cristaux biréfringents.

Il peut être préparé par combustion à l'air du métal ou du sulfure, ou en décomposant le tétrachlorure par l'eau ou l'ammoniaque.

Le charbon et l'hydrogène le réduisent à l'état métallique au rouge sombre. Il est peu soluble dans les acides, très soluble dans les alcalis.

2° *Protoxyde de germanium*, GeO . — L'hydrate d'oxyde germaneux, $GeO \cdot H^2O$ ou $Ge(OH)^2$, se précipite en flocons de couleur orangée lorsqu'on ajoute de la potasse caustique à une solution de chlorure germaneux. L'hydrate germaneux chauffé dans un courant d'acide carbonique se transforme en oxyde germaneux anhydre, GeO , qui offre l'apparence d'une poudre grise.

Les solutions de chlorure germaneux ou celles de l'oxyde dans l'acide chlorhydrique possèdent un pouvoir réducteur qui rappelle celui du chlorure stanneux ; l'hydrogène sulfuré les précipite en rouge brun.

OXYDE DE ZIRCONIUM OU ZIRCON, ZrO^2 . — Le bioxyde de zirconium représente la seule combinaison du zirconium avec l'oxygène. Dans la nature, il se trouve associé à l'acide silicique dans divers minéraux, généralement rares et dont le plus important est l'hyacinthe ou zircon. Celui-ci se trouve assez abondamment à Espaly (Haute-Loire) et dans diverses autres localités (Oural, Norvège, Tyrol, Caroline du Nord, île de Ceylan, etc.). Il se rencontre dans les roches cristallines (granite, syénite, calcaires cristallins, schistes talqueux) et dans les sables gemmifères provenant de la désagrégation des roches cristallines.

On a indiqué divers procédés permettant d'extraire la zirconite du zircon :

1° Fusion du zircon étonné et pulvérisé finement avec 3 parties de carbonate de soude additionné de soude caustique ou de nitre ; traitement par l'eau et l'acide chlorhydrique pour dissoudre le produit de la fusion ; évaporation à sec et reprise par l'eau pour séparer la silice

devenue insoluble ; précipitation de la solution par l'ammoniaque. La zircone ainsi obtenue retient du fer, que l'on élimine le mieux en la redissolvant dans l'acide chlorhydrique et en faisant bouillir la solution avec un excès d'hyposulfite de soude. La zircone qui se dépose est exempte de fer ; elle est lavée, redissoute dans l'acide chlorhydrique bouillant et la solution filtrée est précipitée par l'ammoniaque.

2° Le zircon réduit en poudre impalpable est mélangé avec 4 fois son poids de fluorhydrate de fluorure de potassium. On chauffe modérément dans une capsule en platine ; la masse subit d'abord la fusion aqueuse, puis devient sèche et dure. On pulvérise et l'on chauffe au rouge dans un creuset en platine ; le produit fondu est coulé après 15 minutes et traité par l'eau bouillante, qui dissout le fluozirconate de potassium et l'abandonné par refroidissement sous forme cristalline. Le fluozirconate, purifié par une nouvelle cristallisation, est traité par l'acide sulfurique ; on évapore à sec et l'on calcine pour décomposer le sulfate de zircone, enfin on lave pour enlever le sulfate de potasse. La zircone obtenue ainsi par calcination du sulfate se présente sous la modification insoluble ou très difficilement soluble dans les acides. Au lieu de calciner le résidu de l'évaporation, on peut le redissoudre dans l'eau et précipiter la zircone par l'ammoniaque. Le précipité est redissous dans l'acide chlorhydrique et la solution est de nouveau précipitée par l'ammoniaque.

3° Le zircon porphyrisé est chauffé au rouge sombre avec un excès de bisulfate de potasse. La masse refroidie est épuisée par l'eau bouillante. Le sulfate basique de zircone $4\text{SO}^3 \cdot 7\text{ZrO}^2$ qui reste, à l'état insoluble, est fondu avec de la soude ; on lave à l'eau chaude ; on dissout la zircone dans l'acide sulfurique et on précipite la solution par l'ammoniaque.

Suivant les conditions dans lesquelles elle a été isolée, la zircone se présente sous la forme d'une poudre blanche ou de fragments durs, rayant le verre. Elle est infusible lorsqu'elle est pure et exempte de potasse.

La zircone préparée à froid subit, lorsqu'on la chauffe au rouge, une modification moléculaire accompagnée d'un phénomène d'incandescence. Sa densité augmente et passe de 4,39 à 4,9 ; en même temps elle perd sa solubilité dans les acides et n'est même plus que très difficilement attaquée par l'acide fluorhydrique.

Pour arriver à la dissoudre à nouveau, on doit la fondre avec du bisulfate de potasse.

On obtient la zircone cristallisée en chauffant dans un creuset brasqué du fluorure de zirconium avec de l'acide borique anhydre ; il reste des cristaux dendritiques complètement insolubles dans les acides, y

compris l'acide sulfurique concentré, et inattaquables par la potasse.

La zirconite cristallise aussi lorsqu'on la chauffe au chalumeau dans une perle de borax ou de sel de phosphore, en formes semblables à celles de l'acide titanique (brookite et rutile).

La zirconite mélangée de charbon et chauffée au rouge dans un courant de chlore se convertit en chlorure de zirconium.

Portée dans la flamme d'un bec de gaz, elle s'illumine d'un vif éclat; de là ses applications pour augmenter l'intensité lumineuse des becs de gaz.

Le chlorure de silicium réagit au rouge sur la zirconite, en donnant du chlorure de zirconium et du zircon.

L'hydrate de zirconite, que l'on obtient en précipitant une solution d'un sel par l'ammoniaque ou par la potasse, se sépare sous la forme d'un dépôt blanc gélatineux, que la dessiccation à la température ordinaire convertit en une masse translucide, jaunâtre, $ZrO^2 \cdot 2H^2O$ ou $Zr(OH)^4$. A 100° il perd une molécule d'eau en donnant $ZrO(OH)^2$ et devient anhydre par la calcination. Il est à peine soluble dans l'eau (1 partie dans 5000 d'eau) et présente une réaction faiblement acide.

La zirconite précipitée entraîne toujours une certaine quantité des matières solubles en présence desquelles la précipitation a été opérée (sels ou matières organiques) : aussi convient-il d'employer de préférence l'ammoniaque.

L'hydrate de zirconite joue indifféremment le rôle d'acide et de base. Nous avons parlé antérieurement des zirconates (voir p. 408).

Caractères des sels de zirconite. — Incolores ; les sels solubles ont une réaction acide, une saveur astringente et métallique. Ils sont facilement décomposables par la chaleur lorsque l'acide est volatil. Le chlorure de zirconium, l'azotate et le sulfate neutre de zirconite sont solubles.

La potasse, la soude et l'ammoniaque donnent avec les solutions des sels de zirconite un précipité blanc d'hydrate, insoluble dans un excès de réactif, soluble dans les acides lorsque la précipitation a été faite à froid, insoluble au contraire si elle a été effectuée dans une liqueur chaude.

L'hydrogène sulfuré ne donne pas de précipité en liqueurs acides.

Les sulfhydrates alcalins donnent un précipité d'hydrate de zirconite, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Les carbonates alcalins précipitent un carbonate basique soluble dans un grand excès de réactif.

L'acide phosphorique et les phosphates donnent un précipité blanc de phosphate de zirconite.

Avec les tartrates alcalins on a un précipité soluble dans la potasse

caustique. La présence d'un tartrate alcalin empêche la séparation de la zirconite au moyen de la potasse.

Les succinates et les benzoates alcalins donnent des précipités de succinate et de benzoate de zirconite.

L'acide oxalique et les oxalates précipitent en blanc ; le précipité est soluble dans un grand excès de réactif.

Le cyanure jaune en solution neutre précipite les sels de zirconite en jaune ; en solutions acides il n'y a rien.

Le cyanure rouge donne un précipité verdâtre.

L'hyposulfite de soude précipite à chaud les sels de zirconite.

Une solution concentrée de sulfate de potasse produit dans les solutions des sels de zirconite un dépôt blanc de sulfate basique, peu soluble dans l'eau pure, insoluble dans une solution de sulfate de potasse.

La zirconite ne donne pas de réactions colorées au chalumeau.

THORINE OU BIOXYDE DE THORIUM, ThO_2 . — La thorine a été découverte en 1828, par Berzélius, dans un minéral très rare trouvé dans les environs de Brevig (Norvège), minéral désigné sous le nom de *thorite* ou d'*orangite* et essentiellement constitué par un silicate hydraté de thorium, $\text{SiO}_2 \cdot \text{ThO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Il renferme 57 à 74 pour 100 de thorine.

Elle se trouve encore dans la monazite (18 pour 100), dans le pyrochlore (4 à 5 pour 100), dans l'euxénite (6,28 pour 100) et dans plusieurs variétés d'orthite (1 pour 100).

Les combinaisons du thorium ont été étudiées par Berzélius, Chydenius, Clève, Nilson, Pettersson et Troost.

Le thorium métallique, déjà isolé par Berzélius, se prépare le mieux en réduisant le chlorure double de thorium et de potassium par du sodium, dans un cylindre en fer hermétiquement fermé. Il se présente alors sous la forme d'une poudre cristalline foncée, composée de cubo-octaèdres réguliers. Densité = 10,92 ; chaleur spécifique normale 0,02787, pour le poids atomique 232,4.

Inaltérable à l'air à la température ordinaire, le thorium s'enflamme et brûle avec éclat lorsqu'on le chauffe au-dessous du rouge ; il brûle également dans la vapeur de brome ou d'iode et dans le chlore, ainsi que dans la vapeur de soufre.

Il se dissout dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique étendu, avec dégagement d'hydrogène. L'acide sulfurique concentré le dissout avec dégagement d'acide sulfureux. L'acide azotique l'attaque peu.

Pour extraire la thorine de la thorite, on chauffe le minéral réduit en poudre fine avec de l'acide chlorhydrique concentré en excès. Après évaporation à siccité, on reprend par l'eau acidulée, on filtre pour

séparer la silice devenue insoluble; le plomb et l'étain sont précipités par un courant d'hydrogène sulfuré, puis on précipite par un excès d'ammoniaque. Le précipité bien lavé est redissous dans l'acide chlorhydrique; on sépare le cérium, le lanthane et le didyme sous forme de sulfates doubles de sodium, en ajoutant à la liqueur un excès de sulfate de soude et on précipite l'eau mère par l'ammoniaque. L'oxyde de thorium est redissous dans l'acide sulfurique étendu; la liqueur étant chauffée laisse déposer le sulfate de thorium sous la forme d'une masse floconneuse, composée d'aiguilles minces et flexibles, que l'on sépare à chaud.

Le sulfate redissous à froid est précipité une seconde fois par ébullition et enfin calciné.

Pour séparer la partie de la thorine restée dans les eaux mères du précipité obtenu à chaud, on précipite celles-ci sous forme d'oxalate de thorium par un excès d'acide oxalique. L'oxalate de thorium, insoluble dans l'eau, est lavé et calciné.

Clève a récemment indiqué le procédé suivant pour séparer la thorine des terres qui l'accompagnent :

Le premier précipité obtenu par l'ammoniaque, après élimination de la silice, du plomb et de l'étain, est chauffé avec de l'acide azotique dans des capsules en porcelaine jusqu'au moment où commencent à se dégager des vapeurs nitreuses. La masse est reprise par l'eau froide, qui dissout la plupart des terres et laisse la thorine mélangée à de l'oxyde de cérium sous forme de sous-nitrates. Les sous-nitrates séparés par décantation sont transformés par l'acide sulfurique en sulfate cérique et sulfate thorique que l'on dissout dans l'eau froide; en ajoutant à la liqueur de l'eau bouillante, on précipite la majeure partie du cérium sous forme de sous-sulfate cérique, tandis que la thorine reste en solution.

D'après M. Lecoq de Boisbaudran, le protoxyde de cuivre précipite la thorine à l'ébullition et laisse la cérine. Cette réaction peut être utilisée pour la séparation des deux terres.

L'euxénite, qui contient seulement 6,28 pour 100 de thorine accompagnée des terres de la cérite et de l'yttria, est traitée par l'acide sulfurique moyennement concentré. On dessèche et on reprend par l'eau froide; la liqueur filtrée est précipitée par un excès de sulfate de potasse. Le mélange de sulfates potassiques doubles est dissous dans l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique. La solution étendue et bouillante est précipitée par l'hyposulfite de soude, sous la forme d'un hyposulfite basique de thorium, tandis que les terres de la cérite et de l'yttria restent en grande partie en solution. Le précipité est redissous dans l'acide chlorhydrique et la thorine est précipitée par l'acide oxalique, afin de séparer la zircone qui peut l'accompagner.

L'oxyde de thorium anhydre obtenu par la calcination de l'hydrate précipité, du sulfate ou de l'oxalate, se présente sous forme d'une poudre blanche ou de fragments translucides, durs et brun-grisâtre (calcination de l'hydrate), d'une densité variant de 9,228 à 9,402.

Il est infusible et non réductible par le charbon.

L'oxyde provenant de la calcination de l'oxalate ne paraît pas être attaqué par les acides chlorhydrique et azotique; cependant les liqueurs laissent à l'évaporation un résidu amorphe, soluble dans l'eau pure, dont la solution est précipitée par les acides chlorhydrique et azotique.

L'acide sulfurique concentré et chaud dissout l'oxyde de thorium.

On a décrit deux hydrates. L'un, $\text{Th}(\text{OH})^4$ ou $\text{ThO}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, s'obtient par addition d'un excès d'alcali caustique à une solution d'un sel thorique. Précipité gélatineux blanc, qui se contracte fortement par dessiccation; séché à 100° , il répond à la formule précédente et se dissout facilement dans les acides étendus.

L'hydrate $\text{Th}^4\text{O}^7(\text{OH})^2$ ou $4\text{ThO}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$ est insoluble dans les acides même concentrés. On l'obtient en précipitant par l'ammoniaque la solution partielle que fournit avec l'acide chlorhydrique l'oxyde anhydre provenant de la calcination de l'oxalate.

Caractères des sels de thorium. — Incolores, saveur astringente.

Alcalis caustiques.	Précipité blanc volumineux d'hydrate, insoluble dans un excès de réactif. La présence de l'acide tartrique empêche la précipitation.
Carbonates et bicarbonates alcalins. .	Précipité blanc de carbonate basique, soluble dans un excès de réactif.
Sulfhydrate d'ammoniaque	Précipité blanc d'hydrate et dégagement d'acide sulfhydrique.
Hydrogène sulfuré	Rien.
Acide oxalique et oxalates alcalins. .	Précipité blanc d'oxalate, insoluble dans l'eau pure, peu soluble dans l'eau acidulée.
Sulfate de potasse à saturation . . .	Précipité cristallin insoluble dans l'eau saturée de sulfate de potasse.
Sulfate de soude	Ne donne pas de précipité dans les liqueurs un peu étendues.
Cyanure jaune	Précipité blanc.

L'oxyde de thorium se dissout sans coloration dans les perles de borax et de sel de phosphore.

3° Sulfures des métaux tétravalents.

Bisulfure d'étain, SnS^2 . Or mussif. — On obtient ce composé sous forme de lamelles hexagonales, douces au toucher, d'une couleur jaune d'or, en chauffant dans un matras à fond plat, en verre peu fusible, un

mélange de 7 parties de soufre, de 6 parties de sel ammoniac et de 18 parties d'un amalgame d'étain formé de 2 parties d'étain et de 1 partie de mercure. On porte la température au rouge naissant au moyen d'un bain de sable, afin de volatiliser le sel ammoniac ainsi que les chlorures d'étain et de mercure qui se forment. Le bisulfure d'étain ou or mussif reste au fond du matras.

Le précipité jaune que donnent les sels stanniques par l'hydrogène sulfuré est en grande partie formé de sulfure stannique mélangé à une certaine quantité d'hydrate stannique.

Le sulfure stannique est à peine attaqué par l'acide chlorhydrique ; les sulfhydrates alcalins et les sulfures alcalins le dissolvent facilement, avec production de sulfostannates.

Le pentasulfure de sodium fondu dissout l'étain métallique avec un vif dégagement de chaleur ; la masse refroidie cède à l'eau du sulfostannate, qui cristallise après concentration en octaèdres réguliers, jaunes, de formule $\text{SnS}^5 \cdot \text{SNa}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$.

Par fusion d'un mélange de soufre, de protosulfure d'étain et de sulfure de sodium on obtient, après traitement à l'eau et concentration, un sulfostannate cristallisé en prismes clinorhombiques incolores, renfermant $\text{SnS}^5 \cdot 2\text{SNa}^3 \cdot 12\text{H}^2\text{O}$.

Les alcalis et les carbonates alcalins en solution bouillante dissolvent le bisulfure d'étain avec production de stannates alcalins et de sulfostannates.

À une température rouge, le bisulfure d'étain se sublime partiellement, et se décompose partiellement en soufre et protosulfure ou en sulfure intermédiaire Sn^2S^3 .

Protosulfure d'étain, SnS . — Il correspond au protoxyde SnO et se précipite en flocons brun foncé lorsqu'on traite une solution de chlorure stanneux par l'hydrogène sulfuré. Ce précipité est très peu soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque incolore ; les polysulfures alcalins le dissolvent aisément par suite de la formation de bisulfure aux dépens du soufre en excès.

Il prend naissance à l'état anhydre par combinaison directe du soufre avec l'étain ; ainsi, quand on projette des feuilles d'étain dans du soufre en ébullition, la combinaison s'effectue avec incandescence.

Le protosulfure d'étain est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Sulfure de plomb. — On ne connaît pas de sulfure correspondant au bioxyde ou au plomb tétravalent. Le protosulfure PbS ou galène est très répandu dans la nature ; il forme le principal minerai de plomb et se rencontre fréquemment en gros cristaux cubiques, à éclat métallique et de couleur gris-bleuâtre.

Le précipité que donne l'hydrogène sulfuré dans les solutions acidulées des sels de plomb, précipité noir, insoluble dans les sulfures alcalins, représente également du protosulfure. Ce précipité se dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique moyennement concentré, l'acide azotique le transforme en sulfate de plomb; si l'acide est étendu, il se sépare aussi du soufre et le plomb correspondant se dissout à l'état d'azotate.

Sulfure de titane, TiS^2 . — Il a été obtenu en lamelles cristallines jaunes, assez semblables à l'or mussif, en faisant réagir à chaud l'hydrogène sulfuré sur les vapeurs de chlorure de titane, ou en fondant dans un creuset brasqué un mélange de soufre, de carbonate de soude et d'acide titanique et en lavant le produit à l'acide sulfurique étendu.

Le bisulfure de titane n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique. L'hydrogène sec le convertit à chaud en protosulfure TiS , de couleur rouge-brun.

On connaît également un sesquisulfure noir, Ti^2S^3 , obtenu en calcinant le bisulfure dans un courant d'acide carbonique.

Sulfures de germanium. — *Bisulfure*, GeS^2 . — Il se forme par l'action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions acides des sels de germanium. Comme il est soluble dans 221,9 parties d'eau, il doit être lavé à l'alcool saturé d'hydrogène sulfuré; il est également soluble dans les alcalis et les sulfures alcalins. Après dessiccation il constitue une poudre blanche, fusible au rouge clair.

Calciné dans un courant d'hydrogène, à une température inférieure au rouge vif, il se transforme en *protosulfure* GeS , qui se sublime en cristaux semblables à l'iode.

Le protosulfure est soluble dans la potasse et dans l'acide chlorhydrique concentré; il se dissout dans 400 parties d'eau.

4° Sels oxygénés des métaux tétravalents.

Azotate stannique. — Se prépare en dissolvant à froid l'acide stannique dans l'acide azotique concentré; il se sépare en lamelles soyeuses; si l'on chauffe la solution, l'acide stannique se sépare.

Sulfate stannique. — Masse blanche, obtenue en dissolvant à chaud de la limaille d'étain dans 3 parties d'acide sulfurique concentré et en expulsant l'excès d'acide sulfurique.

Combinaisons titaniques. — Elles offrent peu d'intérêt et une stabilité restreinte.

Le sulfate neutre, $(SO^4)^2Ti \cdot 3H^2O$, reste sous la forme d'une masse résineuse, jaunâtre et déliquescente, après évaporation d'une solution de sulfate de sesquioxyde oxydée par l'acide azotique.

On connaît aussi un sulfate basique $(\text{SO}^4)\text{TiO}$ ou $\text{SO}^3 \cdot \text{TiO}^2$, qui reste après évaporation de la solution d'acide titanique dans l'acide sulfurique.

Azotate de zirconium. — En évaporant dans le vide une solution de zircon dans l'acide azotique, il reste des lamelles incolores, très solubles, fumant à l'air et dont la composition répond à la formule de l'azotate neutre, $(\text{AzO}^3)^4 \text{Zr} \cdot 5 \text{H}^2\text{O}$.

A 75° , on obtient le sel basique $\text{ZrO} \cdot (\text{AzO}^3)^2 \cdot 2 \text{H}^2\text{O}$.

Sulfate de zirconium. — Le sulfate neutre $(\text{SO}^4)^2 \text{Zr}$ anhydre se prépare en évaporant à sec la solution sulfurique de zircon et en calcinant légèrement. Il est soluble dans l'eau et la solution concentrée en présence d'un peu d'acide libre dépose des cristaux contenant 4 molécules d'eau. Le sel hydraté $(\text{SO}^4)^2 \text{Zr} \cdot 4 \text{H}^2\text{O}$ perd 3 molécules d'eau à 100° . Par calcination, il se décompose et laisse un résidu de zircon.

Une solution concentrée de sulfate neutre dissout l'hydrate de zircon et fournit un sel basique $\text{SO}^3 \cdot \text{ZrO}^2$, sous la forme d'une masse gommeuse, décomposable par une grande quantité d'eau, avec production d'un sulfate basique contenant $2 \text{SO}^3 \cdot 3 \text{ZrO}^2$. Ce dernier se précipite aussi après addition d'alcool à la solution du sulfate neutre.

Hyposulfite de zircon. — Les solutions des sels de zircon sont complètement précipitées par l'hyposulfite de soude, sous forme d'hyposulfite. Cette réaction sert à caractériser les sels de zircon.

Silicate de zircon. — On donne le nom de *zircon* au silicate normal $\text{SiO}^2 \cdot \text{ZrO}^2$, que l'on trouve dans le règne minéral, cristallisé en prismes ou en pyramides quadratiques. Les cristaux sont fréquemment colorés en rouge et désignés alors sous le nom d'*hyacinthe*. Le zircon incolore est appelé *jargon*.

Il se rencontre surtout dans les sables d'origine granitique : côtes de Bretagne, à Espaly (Haute-Loire), Puy-en-Velay, environs d'Ax en Ariège, île de Ceylan.

Azotate de thorium, $(\text{AzO}^3)^4 \text{Th}$. — Il cristallise dans le vide, par évaporation de sa solution sirupeuse, en volumineuses tables transparentes, contenant 12 molécules d'eau, dont 8 sont éliminables dans le vide sec à la température ordinaire.

Sulfates de thorium. — Le sulfate neutre $(\text{SO}^4)^2 \text{Th}$ se dépose avec 9 molécules d'eau en cristaux volumineux clinorhombiques, solubles dans 88 parties d'eau froide, par évaporation de sa solution légèrement acide; si la solution est neutre, les cristaux formés ne contiennent que 8 molécules d'eau.

Une solution suffisamment concentrée de sulfate de thorium portée à l'ébullition dépose des flocons cristallins peu solubles à chaud et con-

tenant 2 ou 3 molécules d'eau. Par une ébullition prolongée, le sulfate neutre se convertit en sulfate basique.

Carbonates de thorium. — Les carbonates alcalins précipitent les sels de thorium en flocons blancs amorphes de carbonate basique, soluble dans un excès de carbonate alcalin.

Silicate de thorium. — La thorite naturelle est constituée par le silicate normal $\text{SiO}^2 \cdot \text{ThO}^2 \cdot 2 \text{H}^2\text{O}$, associé à divers éléments étrangers. C'est un minéral très rare, cristallisé en dodécaèdres modifiés par les faces de deux tétraèdres; éclat résineux; couleur brune, orangée ou brun-noir. Se trouve dans la syénite à Lövö près Brevig (Norvège).

DEUXIÈME GROUPE DES MÉTAUX TÉTRAVALENTS.

GROUPE DU PLATINE ET DE SES SATELLITES. — PLATINE, IRIDIUM, PALLADIUM, RHODIUM, OSMIUM, RUTHÉNIUM.

Les métaux de ce groupe ont été étudiés dans le tome I en tant que corps simples; nous n'avons à nous en occuper ici qu'au point de vue de leurs combinaisons, qui sont nombreuses et intéressantes.

L'histoire des combinaisons du platine nous servira pour ainsi dire de type et de cadre pour les autres métaux de ce groupe.

1° Combinaisons chlorées, bromées, iodées.

Le platine s'unit au chlore en deux proportions :

PtCl^2 ou dichlorure, chlorure platineux, sous-chlorure ;

PtCl^4 ou tétrachlorure, chlorure platinique.

[Le poids atomique du platine Pt a été abaissé de 197,4 (nombre ancien) à 194,46 à la suite de recherches récentes.]

L'iridium, dont le poids atomique est égal à 192,5, fournit :

Un sesquichlorure Ir^3Cl^6

et un tétrachlorure IrCl^4 .

A l'osmium correspondent :

Un bichlorure OsCl^2 ,

Un sesquichlorure OsCl^6

et un tétrachlorure OsCl^4 .

(Poids atomique de l'osmium 198,5.)

Pour le palladium, dont le poids atomique est 106,2, on a :

Un bichlorure PdCl^2

et un tétrachlorure PdCl^4 .

Le rhodium (poids atomique 104,1) ne donne :

Qu'un sesquichlorure Rh^3Cl^6 .

Le ruthénium (poids atomique 103,5) fournit :

Un bichlorure Ru Cl^2 .

Un sesquichlorure Ru^2Cl^3

et un tétrachlorure Ru Cl^4 .

A ce point de vue on peut donc diviser les 6 métaux du groupe du platine en deux sous-groupes de trois termes chacun qui se correspondent deux à deux :

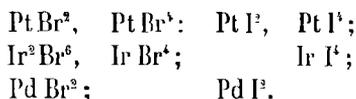
Platine — Palladium,

Iridium — Rhodium,

Osmium — Ruthénium.

Ces rapprochements se trouveront confirmés dans la suite par d'autres analogies.

Les combinaisons bromées et iodées appartiennent aux mêmes types que les combinaisons chlorées, comme cela résulte des formules suivantes :



Tétrachlorure de platine, PtCl^4 . — Le produit que l'on obtient en dissolvant le platine dans l'eau régale (2 à 3 parties d'acide chlorhydrique et 1 partie d'acide nitrique) et en évaporant à sec à une douce chaleur, produit qui se présente sous la forme d'une masse cristalline brune, déliquescence, à réaction fortement acide, n'est pas du tétrachlorure de platine pur : il renferme de l'acide chlorhydrique uni au perchlorure et constituant l'acide chloroplatinique $\text{PtCl}^4 \cdot 2\text{ClH}$. On ne peut, en effet, éliminer par la chaleur la totalité de l'acide chlorhydrique combiné dans la solution au perchlorure sans faire subir à ce dernier une décomposition partielle en chlore et bichlorure.

Quoi qu'il en soit, lorsque le métal est dissous dans l'eau régale et que la liqueur commence à prendre par la concentration une consistance épaisse, il convient d'ajouter de nouvelles quantités d'acide chlorhydrique pour détruire la totalité de l'acide azotique. Si l'acide azotique restait en excès à la fin de l'évaporation, le résidu brun déliquescence serait formé d'une combinaison de perchlorure de platine et de chlorure de nitrosyle, $\text{PtCl}^4 \cdot 2\text{AzOCl} \cdot \text{H}^2\text{O}$, corps décomposable par l'eau avec dégagement de bioxyde d'azote.

La solution concentrée, ne contenant plus d'acide azotique, mais un excès d'acide chlorhydrique, étant évaporée dans le vide au-dessus de chaux vive et d'acide sulfurique, laisse un résidu jaune, composé de cristaux prismatiques d'acide chloroplatinique hydraté :



Pour obtenir le chlorure platinique pur, exempt d'acide chlorhydrique, on dissout dans l'eau une molécule d'acide chloroplatinique et l'on fait digérer la liqueur avec une molécule d'oxyde d'argent fraîchement précipitée. Après filtration et concentration de la liqueur dans le vide, on obtient de beaux cristaux rouges, non déliquescents, contenant $\text{PtCl}^4 \cdot 5 \text{H}^2\text{O}$.

Le chlorure de platine se dissout dans l'alcool absolu; la solution concentrée dépose des cristaux qui renferment $\text{PtCl}^4 \cdot 2 \text{C}^2\text{H}^6\text{O}$.

Le perchlorure de platine chauffé à 200° perd la moitié du chlore qu'il renferme et se convertit en bichlorure.

Divers agents réducteurs produisent le même effet.

Une température plus élevée provoque la destruction du chlorure platinique d'abord formé et la mise en liberté de platine métallique.

Le zinc, le fer, le mercure ainsi que l'hydrogène à chaud (80°) séparent le platine d'une solution de chlorure.

A l'acide chloroplatinique correspondent des sels par substitution d'une quantité équivalente de métal à l'hydrogène, $\text{PtCl}^4 \cdot 2 \text{ClM}$. Le peu de solubilité de certains de ces sels, chloroplatinates de potassium, de rubidium, de césium; d'ammonium et d'ammoniums composés, la facilité avec laquelle ils se séparent par double décomposition, en affectant la forme de cristaux, ont fait de l'acide chloroplatinique un réactif précieux et fréquemment employé.

Bichlorure de platine, PtCl^2 . — Il se forme par combinaison directe du chlore avec le platine (mousse) à 250° , ou par la décomposition du perchlorure à 200° . Lorsque la décomposition est complète, on obtient une poudre gris-verdâtre, insoluble dans l'eau. S'il reste, au contraire, du perchlorure dans la masse, le produit se dissout dans l'eau avec une couleur brune; si l'on évapore la liqueur, le bichlorure se sépare sous la forme d'une modification brune, insoluble dans l'eau et plus facilement soluble dans l'acide chlorhydrique que la modification verdâtre obtenue à la suite d'une décomposition complète du perchlorure.

On prépare également du bichlorure de platine à l'état de poudre brune en réduisant par l'acide sulfureux une solution aqueuse de tétrachlorure et en ajoutant de l'eau après avoir expulsé par la chaleur la majeure partie de l'acide chlorhydrique formé. Le chlorure platinique reste à l'état insoluble sous la forme d'une poudre brune.

Si, après avoir saturé d'acide sulfureux la solution de chlorure platinique, on abandonne la liqueur longtemps à elle-même, ou si on la chauffe en présence d'un excès d'acide sulfureux, elle finit par se décolorer à peu près entièrement, de brune qu'elle était au début, par suite de la formation d'un sulfite platinique.

Le chlorure platinique se dissout dans l'acide chlorhydrique avec une

couleur pourpre. On admet que la liqueur renferme un acide particulier, l'acide chloroplatineux, $\text{PtCl}^2 \cdot 2\text{ClH}$, auquel correspondent des sels doubles définis, les chloroplatinites, $\text{PtCl}^2 \cdot 2\text{ClM}$.

Ainsi on obtient aisément les chloroplatinites de potassium et d'ammonium en ajoutant une solution concentrée de chlorure de potassium ou de chlorure d'ammonium à une solution de perchlorure de platine réduite à chaud par l'acide sulfureux. Après évaporation et refroidissement, la liqueur dépose les sels doubles sous la forme de prismes rouges.

On peut aussi réduire à chaud les chloroplatinates de potassium ou d'ammonium par une dose convenable de chlorure cuivreux. Par refroidissement les chloroplatinites se déposent en cristaux que l'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'eau.

Le sous-chlorure de platine forme avec l'oxyde de carbone, l'éthylène, le trichlorure de phosphore, l'ammoniaque, etc., des combinaisons intéressantes, que nous étudierons dans des paragraphes spéciaux.

L'acide chloroplatineux peut être isolé en traitant par une quantité équivalente d'acide sulfurique le chloroplatinite de baryum, filtrant et évaporant dans le vide sec. Le résidu répond, d'après Nilson, à la formule $\left(\text{Pt} \begin{array}{l} \text{OII} \\ \text{Cl} \end{array}\right) \cdot 2\text{ClH} \cdot \text{H}^2\text{O}$.

Bromure platinique, PtBr^4 . — En attaquant le platine par un mélange d'acide bromhydrique et d'acide azotique et en évaporant la solution dans le vide au-dessus de la chaux vive, on obtient une masse cristalline brune, déliquescente, qui n'est autre que l'acide bromoplatinique, $\text{PtBr}^4 \cdot 2\text{BrH} \cdot 9\text{H}^2\text{O}$.

On connaît un grand nombre de bromoplatinates, $\text{PtBr}^4 \cdot 2(\text{BrM})$, sels dont la couleur est plus foncée que celle des chloroplatinates jaunes.

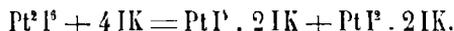
Le perbromure de platine se prépare le mieux en chauffant en tube scellé, à 180° , de la mousse de platine avec un mélange de brome et d'acide bromhydrique aqueux; on filtre, on évapore à sec et on chauffe à 180° . Il reste une poudre noire, non déliquescente, soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, qu'elle colore en brun.

Bromure platineux, PtBr^2 . — Le bromure platinique chauffé à 200° perd la moitié de son brome et se convertit en bromure platineux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide bromhydrique et les bromures alcalins, avec lesquels il forme des sels doubles cristallisables: $\text{PtBr}^2 \cdot 2\text{BrH}$; $\text{PtBr}^2 \cdot 2\text{BrM}$.

Iodure platinique, PtI^4 . — L'iodure platinique a été préparé sous la forme d'une poudre noire, insoluble, en chauffant en tube

scellé du platine divisé avec de l'iode ou du protoxyde avec de l'acide iodhydrique.

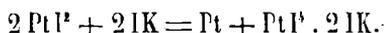
Le précipité que donne l'iodure de potassium dans une solution aussi neutre que possible de tétrachlorure, précipité que l'on avait d'abord envisagé comme étant du periodure, ne serait qu'un sesquiodure Pt^2I^6 , dédoublable par les iodures alcalins en iodoplatinate et en iodoplatinite :



Le periodure de platine commence à se décomposer à 150°; il est soluble dans l'acide iodhydrique et les iodures alcalins et alcalino-terreux (acide iodoplatinique, iodoplatinate).

Iodure platineux, PtI^3 . — Poudre noire, insoluble dans l'eau, l'alcool et les acides, obtenue par 15 minutes environ d'ébullition du chlorure platineux avec une solution concentrée d'iodure de potassium.

Il se décompose à 350° en iode et platine; sous l'influence de l'acide iodhydrique ou des iodures alcalins, il se dédouble en platine métallique et acide iodoplatinique ou iodoplatinate,



Tétrachlorure de palladium, $PdCl^4$. — Nous avons constaté à l'occasion du platine que, sur les 4 équivalents de chlore de son chlorure, 2 sont moins énergiquement retenus que les autres; à 200°, $PtCl^4$ se change en $PtCl^2$ en perdant Cl^2 .

Cette différence est plus accusée encore avec le palladium, dont le tétrachlorure est beaucoup moins stable. Ses dissolutions, obtenues avec le palladium ou le bichlorure de palladium et l'eau régale, ne peuvent être concentrées ou diluées sans qu'il y ait séparation de chlore et formation de chlorure palladeux.

L'existence de chloropalladates définis, cristallisables et plus stables ne laisse du reste aucun doute sur l'existence du tétrachlorure. On les obtient généralement en oxydant les chloropalladites par l'eau régale et en évaporant ensuite à siccité. Le chloropalladate de potassium cristallise en octaèdres de couleur rouge-cinabre, peu solubles dans l'eau froide, que la chaleur dédouble en chlore et chloropalladite. Le sel double ammoniacal ressemble au sel de potassium.

Les solutions de chlorure palladique sont d'un brun presque noir.

Chlorure palladeux, $PdCl^2$. — Pour le préparer, on dissout le palladium métallique dans de l'eau régale chaude contenant un excès d'acide chlorhydrique. Il reste après évaporation à sec une masse cristalline brun foncé, devenant noire par une déshydratation complète, soluble dans l'eau. La solution aqueuse concentrée de chlorure palla-

deux dépose par évaporation lente des cristaux prismatiques, peu volumineux, contenant 2 molécules d'eau.

En faisant passer un courant de chlore sec sur du sulfure de palladium chauffé, tant qu'il se dégage du chlorure de soufre on obtient le chlorure palladeux à l'état de sublimé rouge-rosé.

Le chlorure palladeux s'unit directement aux chlorures métalliques pour donner des sels doubles du type $\text{PdCl}^2 \cdot 2\text{ClM}$. On les obtient facilement en évaporant un mélange en proportions équivalentes de solutions de chlorure palladeux et du chlorure métallique. Tels les chlorures doubles $\text{PdCl}^2 \cdot 2\text{ClK}$, $\text{PdCl}^2 \cdot 2\text{ClNa}$, $\text{PdCl}^2 \cdot 2\text{Cl}(\text{AzH}^4)$, qui sont solubles dans l'eau et cristallisables.

Bromure palladique, PdBr^4 . — Il est instable et non connu.

Bromure palladeux, PdBr^2 . — Soluble dans l'eau et dans l'alcool; cristallise difficilement en aiguilles brunes. Se prépare par l'action du brome sur le palladium, en présence de l'eau. L'attaque du métal est lente.

En remplaçant l'eau de brome par une solution de brome dans un bromure alcalin, on obtient des bromures doubles $\text{PdBr}^2 \cdot 2\text{BrK}$, ou $\text{PdBr}^2 \cdot 2\text{BrNa}$, ou $\text{PdBr}^2 \cdot 2\text{Br}(\text{AzH}^4)$.

Iodure palladique, PdI^4 . — Instable, inconnu.

Iodure palladeux, PdI^2 . — Cette combinaison est complètement insoluble dans l'eau et se sépare sous la forme de flocons bruns lorsqu'on ajoute à chaud de l'iodure de potassium à une solution de chlorure palladeux. L'insolubilité complète de l'iodure palladeux permet d'employer le chlorure palladeux comme réactif très sensible de l'acide iodhydrique et des iodures métalliques. La présence d'un sulfocyanure alcalin empêche la précipitation. L'iodure palladeux se décompose entre 300 et 350°; il s'unit aux iodures alcalins pour donner des sels doubles solubles et cristallisables, $\text{PdI}^2 \cdot 2\text{IK}$.

Tétrachlorure d'iridium. IrCl^4 . — Combinaison très instable, que l'on obtient en dissolvant un des oxydes d'iridium dans l'eau régale ou le bioxyde dans l'acide chlorhydrique. La solution évaporée à basse température laisse une masse foncée, déliquescente, dont la solution concentrée est presque noire et rouge en couche mince. Sous l'influence de la chaleur, le tétrachlorure dissous perd du chlore et se convertit en sesquichlorure. Le tétrachlorure s'unit aux chlorures alcalins pour donner des chloriridates plus stables et nettement cristallisés. Ainsi, le chloriridate de potassium, formé par combinaison directe du tétrachlorure d'iridium avec le chlorure de potassium, se présente sous la forme d'octaèdres réguliers presque noirs, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans une solution de chlorure de potassium ou d'ammonium et dont la poudre est rouge, $\text{IrCl}^3 \cdot 2\text{KCl}$. Il en est de même du chloriri-

date d'ammonium. Celui de sodium est soluble dans l'eau; il cristallise en prismes isomorphes avec le chloroplatinate de sodium et contenant 6 molécules d'eau.

En traitant les chloriridates par l'acide sulfureux, puis en neutralisant la liqueur par un carbonate alcalin, on obtient des combinaisons doubles de la forme $\text{Ir}^2\text{Cl}^6 \cdot 6 \text{ClM}$, correspondant au sesquichlorure.

Sesquichlorure d'iridium, Ir^2Cl^6 . — C'est la forme la plus stable des combinaisons chlorées de l'iridium.

Il se prépare le mieux en traitant par l'acide sulfurique concentré un sesquichloriridate alcalin de la forme $\text{Ir}^2\text{Cl}^6 \cdot 6 \text{ClM}$, obtenu comme il est dit plus haut; la masse est ensuite versée dans l'eau froide, qui sépare le sesquichlorure sous la forme d'un précipité vert-olive, insoluble dans l'eau et dans les acides étendus.

On peut aussi traiter par un courant d'hydrogène sulfuré la solution du bioxyde d'iridium dans l'acide chlorhydrique; par évaporation de la liqueur on obtient des cristaux de sesquichlorure hydraté.

Enfin on forme le même chlorure par l'action du chlore sur l'iridium chauffé; l'attaque est difficile et rarement complète.

Le sesquichlorure d'iridium forme avec les chlorures alcalins des sels doubles cristallisables du type $\text{Ir}^2\text{Cl}^6 \cdot 6 \text{ClM}$, que l'on prépare comme nous l'avons vu plus haut. Le sesquichloriridate de potassium cristallise en prismes brillants, vert foncé, contenant 6 molécules d'eau, $\text{Ir}^2\text{Cl}^6 \cdot 6 \text{ClK} \cdot 6 \text{H}^2\text{O}$. Le sel sodique se sépare en volumineux cristaux vert-olive à 24 molécules d'eau, $\text{Ir}^2\text{Cl}^6 \cdot 6 \text{ClNa} \cdot 24 \text{H}^2\text{O}$, efflorescents à l'air.

Le sel ammonique est en prismes rhomboïdaux verts à 3 molécules d'eau, $\text{Ir}^2\text{Cl}^6 \cdot 6 \text{Cl} (\text{AzH}^4) \cdot 3 \text{H}^2\text{O}$.

Tétrabromure d'iridium, IrBr^4 . — Très instable; n'est connu qu'en dissolution. On l'obtient sous cette forme en dissolvant le bioxyde d'iridium dans l'acide bromhydrique. La liqueur bleu-violacé perd du brome par concentration, même dans le vide, à la température ordinaire. Il se combine aux bromures alcalins, en donnant des bromiridates cristallisables, de couleur noir-bleu, $\text{IrBr}^4 \cdot 2 \text{BrM}$. Ces bromures doubles prennent aussi naissance lorsqu'on verse un bromure alcalin dans une solution de chlorure iridique.

Sesquibromure d'iridium, Ir^2Br^6 . — Ce sel se dépose en cristaux vert-olive contenant 8 molécules d'eau par l'évaporation dans le vide d'une solution de tétrabromure obtenue en dissolvant IrO^2 dans BrH . Le tétrabromure perd du brome :



Ces cristaux sont insolubles dans l'alcool et dans l'éther; ils se déshydratent vers 100° en devenant bruns. A une température plus élevée, le sesquibromure se dédouble en métal libre et brome.

L'eau mère des premiers cristaux fournit plus tard des cristaux de sesquibromiridate d'hydrogène, $\text{Ir}^3\text{Br}^6 \cdot 6\text{BrH} \cdot 8\text{H}^2\text{O}$. Ces cristaux sont bleu d'acier et rouges par transparence.

Le sesquibromure donne des sesquibromiridates analogues aux sesquichloriridates.

Tétraiodure d'iridium, IrI^4 . — Il se sépare sous la forme d'une poudre noire par l'ébullition d'une solution de chlorure iridique avec l'iodure de potassium. Il forme des iodiridates de couleur rouge-rubis, cristallisés.

Sesquiodure d'iridium, IrI^3 . — Inconnu.

Tétrachlorure de rhodium, RhCl^4 . — Inconnu.

Sesquichlorure de rhodium, Rh^3Cl^6 . — Le sesquichlorure de rhodium forme la seule combinaison définie du chlore avec le rhodium. L'existence des composés inférieurs, RhCl^3 , Rh^2Cl^6 , décrits par Berzelius, est loin d'être certaine.

Le sesquichlorure de rhodium, qui prend naissance par l'action du chlore sur le métal fortement chauffé, se prépare plus facilement en formant d'abord le chlororhodate de sodium, en dirigeant un courant de chlore sur un mélange chauffé au rouge de rhodium et de sel marin. Le produit repris par l'eau dépose des prismes ou des octaèdres orthorhombiques $\text{Rh}^3\text{Cl}^6 \cdot 6\text{ClNa} \cdot 18\text{H}^2\text{O}$, efflorescents, solubles dans 1 1/2 partie d'eau, insolubles dans l'alcool et de couleur rouge. Le sel double ainsi préparé est traité par l'acide sulfurique concentré et le produit de la réaction



est versé dans l'eau. Le sulfate de soude se dissout, tandis que le sesquichlorure insoluble se précipite sous la forme d'une poudre rouge-brun ou rose, également insoluble dans l'alcool, l'éther et les autres dissolvants neutres. Au lieu d'attaquer le rhodium métallique par le chlore, attaque qui ne commence bien que vers 440° et ne devient complète qu'au rouge naissant, température à laquelle le sesquichlorure subit une altération partielle, il vaut mieux remplacer le rhodium par son alliage avec l'étain, RhSn^2 . On opère à 440°, en continuant le courant de chlore jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de perchlorure d'étain. On laisse refroidir dans le chlore, que l'on chasse ensuite par de l'acide carbonique sec. Formé dans ces conditions, le sesquichlorure offre l'apparence d'une poudre rouge-brique, conservant l'aspect cristallin de l'alliage (Leidié).

Lorsqu'on dissout l'hydrate de sesquioxyde de rhodium dans l'acide chlorhydrique et qu'on évapore la liqueur au bain-marie, il reste une masse rouge-brun, vitreuse, déliquescente, soluble dans l'eau et dans l'alcool, dont la composition est celle d'un hydrate de sesquichlorure, $\text{Rh}^2\text{Cl}^6 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$. La calcination transforme cet hydrate en sesquichlorure anhydre. Ce dernier ne se décompose qu'à une température élevée.

Les sesquichlororhodates connus appartiennent à deux types :

1° $\text{Rh}^2\text{Cl}^6 \cdot 6\text{ClM} \cdot \text{Aq}$, type auquel se rattache le sesquichlororhodate de sodium dont il a été question plus haut, obtenu par l'action du chlore au rouge sur un mélange de sel marin et de rhodium divisé.

2° En procédant de la même façon, mais en remplaçant le sel marin par du chlorure de potassium, on obtient un sel double de formule $\text{Rh}^2\text{Cl}^6 \cdot 4\text{ClK} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, cristallisé en prismes rectangulaires rouge foncé, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Un mélange de solutions concentrées de chlorure de potassium et de sesquichlorure de rhodium ou du sel précédent fournit des prismes anorthiques, brillants, peu solubles et efflorescents du premier type, $\text{Rh}^2\text{Cl}^6 \cdot 6\text{ClK} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$.

Les sels doubles ammoniacaux se rattachent également aux deux types.

$\text{Rh}^2\text{Cl}^6 \cdot 6\text{Cl} (\text{AzH}^4) \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ prend naissance lorsqu'on traite par le sel ammoniac une solution concentrée du sel double sodique. Prismes rouge clair.

Par recristallisation il se scinde en sel ammoniac et en cristaux rouge-grenat du second type $\text{Rh}^2\text{Cl}^6 \cdot 4\text{Cl} (\text{AzH}^4) \cdot 2\text{H}^2\text{O}$.

Les sesquichlororhodates de plomb, d'argent et de mercure sont insolubles et s'obtiennent par double décomposition, sous forme de précipités roses.

Le sesquichlorure de rhodium commence à se décomposer vers 500° . Sa décomposition est d'autant plus rapide que la température est plus élevée. Au rouge sombre l'hydrogène le réduit complètement à l'état métallique.

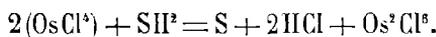
Tétrachlorure d'osmium, OsCl^4 . — Sublimé cristallin, rouge, fusible et déliquescent, donnant une solution jaune qui se décompose peu à peu en oxyde noir, acide osmique et acide chlorhydrique. On le prépare en dirigeant un courant de chlore sec sur de l'osmium métallique. Il se forme en même temps du bichlorure noir, qui, moins volatil, se sublime moins loin.

Au tétrachlorure d'osmium correspondent des chlorosmates que l'on prépare, comme ceux de rhodium, en dirigeant un courant de chlore sec sur un mélange de chlorure alcalin et de métal ou de sulfure divisé, chauffé au rouge.

Le chlorosmiate de sodium ainsi préparé a pour formule $\text{OsCl}^4 \cdot 2\text{ClNa}$; il cristallise en prismes rhombiques, solubles dans l'eau et l'alcool.

En ajoutant du chlorure de potassium ou du chlorure d'ammonium à une solution de chlorosmiate de sodium, on voit se séparer des chlorosmiates de potassium ou d'ammonium sous forme de grains cristallins peu solubles, de couleur brune ou rouge, constitués par des octaèdres : $\text{OsCl}^4 \cdot 2\text{ClK}$; $\text{OsCl}^4 \cdot 2\text{Cl}(\text{AzH}^4)$.

Le chlorosmiate d'ammonium donne, par la calcination, de l'éponge d'osmium. Les solutions de chlorure osmique sont réduites par l'hydrogène sulfuré, qui convertit le tétrachlorure en sesquichlorure :



Sesquichlorure d'osmium, Os^2Cl^6 . — Corps très instable, qui n'est connu qu'en solution; celle-ci est rose. Le sesquichlorure d'osmium s'unit au sel ammoniac. Par évaporation de la liqueur additionnée d'une quantité suffisante de chlorhydrate d'ammoniaque, on obtient des prismes rouges, solubles dans l'eau, $\text{Os}^2\text{Cl}^6 \cdot 4\text{Cl}(\text{AzH}^4) \cdot 3\text{H}^2\text{O}$.

Le sel de potassium, $\text{Os}^2\text{Cl}^6 \cdot 6\text{ClK} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$, se forme par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide osmiumique OsO^5AzH , ou plutôt sur son sel de potassium OsO^5AzK (voir plus loin), ou encore par l'action du chlore sec, au rouge, sur un mélange d'osmium divisé et de chlorure de potassium. Il cristallise en prismes rouges, très solubles dans l'eau et dans l'alcool; il perd 3 molécules d'eau par efflorescence.

Bichlorure d'osmium, OsCl^2 . — Il prend naissance par l'action du chlore sec sur l'osmium métallique chauffé, en même temps que le tétrachlorure qui, beaucoup plus volatil, va se déposer plus loin.

Le bichlorure se présente sous la forme d'un sublimé noir. Il est soluble dans l'eau, qu'il colore en violet. Cette solution exposée à l'air absorbe peu à peu l'oxygène, en devenant, successivement verte, pourpre et enfin incolore, avec mise en liberté d'acide chlorhydrique et précipitation d'oxyde d'osmium.

Tétrachlorure de ruthénium, RuCl^4 . — N'est connu qu'en dissolution et s'obtient sous cette forme en dissolvant le bioxyde hydraté, RuO^2 , dans l'acide chlorhydrique. La liqueur est colorée en rouge framboise.

Claus avait décrit sous le nom de *chloruthénates*, en leur attribuant la composition $\text{RuCl}^4 \cdot 2\text{ClM}$, des sels cristallisables rouges, obtenus par l'action de l'eau régale sur les chlorurothénites $\text{Ru}^4\text{Cl}^6 \cdot 4\text{ClM}$ ou $\text{Ru}^4\text{Cl}^6 \cdot 2\text{ClM}$. D'après les travaux de M. Joly, les chlorurothénates de Claus renferment le groupe résidu AzO et sont des composés nitrosés.

Sesquichlorure de ruthénium, Ru^2Cl^6 . — Le sesquichlorure s'obtient en dissolution en traitant par l'acide chlorhydrique l'hydrate de

sesquioxyde de ruthénium, ou en faisant bouillir l'acide hyperruthénique Ru^2O^7 avec un excès d'acide chlorhydrique (dans ce cas il se dégage du chlore). La liqueur obtenue dans les deux cas est orangée. Par la concentration le sesquichlorure se dissocie en donnant de l'acide chlorhydrique et un précipité de sesquioxyde.

Le sesquichlorure de ruthénium se sublime lorsqu'on dirige un courant de chlore sec sur un mélange de ruthénium et de sel marin chauffé fortement.

Par l'action des acides bromhydrique et iodhydrique sur l'acide per-ruthénique on obtient des solutions de sesquibromure et de sesquiiodure de ruthénium.

Claus a décrit des chlorures doubles obtenus par combinaison des chlorures alcalins avec le sesquichlorure de ruthénium :

$Ru^2Cl^6.4ClNa$, . . . Masse cristalline déliquescence, soluble dans l'alcool.

$Ru^2Cl^6.4ClK$, . . . Poudre cristalline, cubique, soluble dans l'eau bouillante, très peu soluble dans l'eau froide, à reflets brun-violet. Sa solution aqueuse neutre devient noire par la chaleur; la présence de l'acide chlorhydrique empêche cette altération, due à la formation d'un sel basique.

$Ru^2Cl^6.4Cl(AzH^3)$. Sel très soluble et cristallisant difficilement.

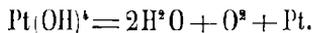
Bichlorure de ruthénium, $RuCl^2$. — Il se forme directement par la combinaison du chlore sec avec le métal. La combinaison s'effectue à chaud avec dégagement de chaleur et de lumière. Le produit, dont la formation est accompagnée de celle de sesquichlorure qui se sublime plus loin, constitue une masse noire, cristalline, volumineuse, insoluble dans l'eau et les acides, difficilement attaquée par les alcalis.

En réduisant par l'hydrogène sulfuré une solution de sesquichlorure, on voit se déposer du bisulfure noir de ruthénium, tandis qu'il reste dans la liqueur devenue bleue un hydrate de bichlorure soluble dans l'acide chlorhydrique :



2° Combinaisons oxygénées des métaux du groupe platinique.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU PLATINE. — *Bioxyde de platine*, PtO^2 . — L'hydrate platinique $PtO^2.2H^2O$ ou $Pt(OH)^4$ se sépare sous la forme d'un précipité jaune, soluble dans les acides minéraux et dans les alcalis, lorsqu'on ajoute de l'acide acétique à une solution de platinate de potassium. Celle-ci se prépare aisément en faisant bouillir le perchlorure de platine avec un excès de potasse qui redissout le précipité formé d'abord. Ce corps est très instable et se décompose facilement par la chaleur en eau, oxygène et platine métallique :



Par une calcination ménagée on peut le déshydrater et le convertir en bioxyde anhydre noir et pulvérulent.

L'hydrate platinique joue le rôle d'acide faible vis-à-vis des alcalis caustiques, qui le dissolvent en donnant des platinates. En chauffant à 100° une solution de chlorure platinique et de carbonate de soude, il se dépose une poudre cristalline jaune-rougeâtre contenant $3\text{PtO}^2 \cdot \text{Na}^2\text{O} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$.

Un mélange de chlorure de platine et d'eau de chaux exposé à la lumière solaire dépose une poudre blanc-jaunâtre de platinat de chaux, $2\text{PtO}^3 \cdot \text{CaO} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$.

L'acide formique réduit les platinates avec effervescence; l'acide oxalique est converti en partie en acide carbonique avec formation d'oxalate platineux.

Caractères des sels platiniques. — Les plus importants sont : le chlorure PtCl^2 , le sulfate $(\text{SO}^4)^2\text{Pt}$, l'azotate $(\text{AzO}^5)^4\text{Pt}$. Ils sont jaunes, à réaction acide, saveur métallique. Les sels de platine sont généralement décomposés par la chaleur, avec mise en liberté du métal.

L'hydrogène sulfuré donne dans les sels platiniques en liqueur acide un précipité brun foncé, presque noir, de bisulfure.

La précipitation, lente à froid, est activée par la chaleur. Le précipité est soluble dans les sulfures alcalins, avec production de sulfosels.

En présence de l'acide chlorhydrique, les sels de potasse et d'ammoniaque, ainsi que la potasse et l'ammoniaque, donnent des précipités cristallins, jaune clair, très peu solubles à froid, de chloroplatinat de potassium et d'ammonium. Un excès de potasse ou de soude caustiques redissolvent le précipité, avec formation de platinat de potasse ou de soude.

Les sels de soude ou de lithine ne précipitent pas dans les mêmes conditions les sels de platine, en raison de la solubilité des chloroplatinates de sodium et de lithium.

Un grand nombre de métaux, fer, zinc, cadmium, cuivre, nickel, cobalt et mercure, séparent le platine à l'état métallique de ses solutions salines.

En présence d'un excès d'alcali, l'acide formique, l'acide tartrique, la glucose et l'alcool réduisent les sels de platine, avec séparation du métal sous forme de noir; l'acide oxalique ne réduit pas les sels platiniques. Le chlorure stanneux les colore en brun foncé; l'acide sulfureux les réduit en les transformant en sels platineux.

Protoxyde de platine, oxyde platineux, PtO . — Le chlorure platinique mis en digestion, à froid, avec de la potasse caustique, se convertit en hydrate platineux, $\text{Pt}(\text{OH})^2$, de couleur foncée, dont une partie se dissout dans l'excès d'alcali avec une couleur verte.

Cet hydrate se dissout dans les acides chlorhydrique, bromhydrique

et sulfureux. Par ébullition avec la potasse, il se scinde en platine métallique et bioxyde qui se dissout.

L'hydrate platineux chauffé à une température modérée se convertit en oxyde anhydre, facilement réductible par la chaleur et par le charbon, ayant l'apparence d'une poudre violet foncé. On obtient le même oxyde anhydre en chauffant le platinat de calcium et en lavant le résidu à l'eau et à l'acide acétique.

Caractères des sels platineux. — L'hydrogène sulfuré les précipite en brun, précipité soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

L'ammoniaque, en présence de l'acide chlorhydrique, donne un précipité vert, sel vert de Magnus, $\text{PtCl}^2 \cdot 2\text{AzH}^3$.

Les métaux qui séparent le platine des sels platiniques et les réducteurs alcalins organiques qui produisent le même effet agissent également sur les sels platineux.

L'eau régale convertit les sels platineux en sels platiniques, dont on peut déterminer les caractères.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU PALLADIUM. — *Bioxyde de palladium*, PdO^2 . — Le bioxyde de palladium est très instable; on ne le connaît qu'à l'état d'hydrate, obtenu en délayant un chloropalladate alcalin dans une solution de potasse ou de carbonate de potasse; il se sépare sous la forme d'un précipité jaune-brun, soluble en brun dans un excès d'alcali; la solution chauffée dépose l'hydrate palladique dissous. Sous l'influence de la chaleur, il se décompose brusquement, en dégageant de l'eau et de l'oxygène, et en laissant un résidu d'oxyde.

Les sels correspondants ne sont guère connus, à l'exception du chlorure palladique, qui est lui-même très instable, à moins qu'il ne soit combiné aux chlorures alcalins.

Protoxyde de palladium, PdO . — Poudre noire insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans les acides. On le prépare en calcinant doucement le nitrate palladeux, ou en chauffant au rouge naissant un mélange de sulfate de palladium et de carbonate de soude, puis en lavant le résidu à l'eau. L'hydrogène le réduit, avec incandescence, à la température ordinaire.

Une solution de chlorure palladeux additionnée de carbonate de soude et portée à l'ébullition fournit un précipité jaune-brun d'hydrate palladeux qui se déshydrate, comme l'hydrate cuivrique, par une ébullition prolongée.

L'hydrate palladeux est soluble dans la potasse caustique; la solution est incolore et se laisse réduire facilement par l'alcool, avec mise en liberté de palladium.

Les sels palladeux les plus importants sont le chlorure de palladium PdCl^2 , le sulfate SO^3Pd , $2\text{H}^2\text{O}$, le nitrate $(\text{AzO}^3)^2\text{Pd}$.

Caractères des sels palladeux. — En solution acide ils précipitent en brun noir par l'hydrogène sulfuré; le précipité est insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Les alcalis caustiques et carbonatés donnent un précipité d'hydrate palladeux soluble dans un excès de potasse.

L'ammoniaque convertit les sels palladeux en combinaisons ammoniacales étudiées plus loin.

L'iodure de potassium donne avec les sels palladeux un précipité noir d'iodure palladeux, insoluble dans les acides.

Avec le cyanure mercurique on obtient un précipité gélatineux, jaunâtre, de cyanure de palladium, soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide chlorhydrique.

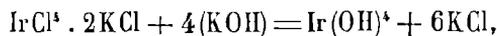
Le sulfate ferreux réduit les sels palladeux à l'état métallique; il en est de même de l'acide formique.

Par calcination de l'iodure ou du cyanure palladeux, on obtient le palladium.

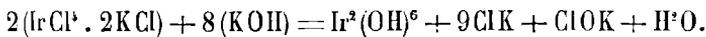
Sous-oxyde de palladium, Pd^2O . — Cet oxyde se présente sous la forme d'une poudre noire et prend naissance par oxydation directe du métal au rouge sombre ou par une calcination modérée du protoxyde. Les acides le dédoublent en métal et sel palladeux.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DE L'IRIDIUM. — *Bioxyde d'iridium*, IrO^2 . — Les chloriridates $IrCl^4 \cdot 2ClM$ alcalins traités par la potasse, à l'abri de l'air, fournissent un dépôt jaune-verdâtre d'hydrate de sesquioxyde. La réaction, en effet, est plus complexe que celle qui correspondrait à une double décomposition.

Au lieu de



on a



L'hydrate de sesquioxyde absorbe rapidement l'oxygène de l'air et se convertit en hydrate de bioxyde $Ir(OH)^4$, bleu foncé, insoluble dans les acides azotique et sulfurique.

L'hydrate iridique chauffé dans un courant d'acide carbonique perd brusquement son eau, avec incandescence, et se convertit en oxyde anhydre IrO^2 , noir, insoluble dans les acides oxygénés, soluble dans l'acide chlorhydrique en bleu indigo, couleur qui passe au rouge brun avec élimination de chlore.

Sauf le tétrachlorure, on ne connaît pas de sels correspondant au bioxyde d'iridium.

Sesquioxyde d'iridium, Ir^2O^3 . — Poudre fine, d'un bleu noir. Pour le préparer, on chauffe au rouge sombre un mélange de carbonate de

soude et de chloriridate de sodium; il résulte de la réduction partielle du bioxyde d'abord formé. Le produit est lavé avec une solution de sel ammoniacal, séché et chauffé pour éliminer le sel ammoniac.

Nous avons vu plus haut dans quelles conditions on obtient l'hydrate sesquiiridique, qui est jaune-verdâtre et soluble dans la potasse.

Caractères des sels sesquiiridiques. — Les plus importants de ces sels sont le sesquichlorure et les sesquichlorures doubles, le sulfate sesquiiridique $(\text{SO}^5)^3 (\text{Ir}^3) \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ et un azotate double



Ils sont colorés en vert-olive ou jaune-verdâtre.

L'hydrogène sulfuré donne un précipité brun de sesquisulfure soluble dans les sulfures alcalins.

La potasse, la soude donnent des précipités d'hydrate sesquiiridique soluble dans un excès des réactifs. La solution incolore se colore en bleu en absorbant l'oxygène, avec production d'hydrate iridique.

Les carbonates alcalins se comportent de même : d'abord on a un précipité rouge-brun, qui se redissout peu à peu en donnant une liqueur incolore s'oxydant à l'air et devenant bleue.

L'ammoniaque décolore les solutions de sels sesquiiridiques et la liqueur devient aussi bleue à l'air.

Le sulfate ferreux et l'acide sulfureux décolorent les solutions sesquiiridiques, mais ne précipitent pas le métal.

L'acide formique sépare lentement de l'iridium métallique; il en est de même du zinc, dont l'action est incomplète.

L'existence d'un protoxyde d'iridium est accusée par celle de sulfites doubles, formés par l'action du bisulfite de sodium sur le chlorure iridique, tel que



L'iridium fondu avec le salpêtre laisse, après épuisement à l'eau, une poudre cristalline noire, insoluble dans l'eau et que l'acide chlorhydrique dissout avec dégagement de chlore et formation d'une solution bleue de bioxyde. Ce produit répond à la formule $\text{Ir}^2\text{O}^5\text{K}^2\text{O}$, et tend à établir l'existence d'un acide iridique IrO^5 non isolé.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU RHODIUM. — *Bioxyde de rhodium*, RhO^2 . — Composé brun, insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis. Il prend naissance par fusion du métal ou de son sesquioxyde avec un mélange de salpêtre et de potasse caustique, dans un creuset d'argent.

En dirigeant un courant de chlore dans une solution alcaline de sesquioxyde hydraté de rhodium, on voit se séparer d'abord du sesquioxyde hydraté brun; celui-ci passe peu à peu à l'état d'hydrate de

bioxyde $\text{Rh}(\text{OH})^4$, en prenant une couleur verte; en même temps la liqueur devient bleue, à cause de la formation d'un rhodate de potasse. L'acide azotique y donne un précipité bleu, qui devient vert par dessiccation, en se changeant en hydrate de bioxyde vert. Cet hydrate vert se dissout en bleu dans l'acide chlorhydrique, puis la liqueur dégage du chlore et devient rose, en retenant du sesquichlorure.

Sesquioxyde de rhodium, Rh^2O^3 . — L'oxyde anhydre se forme par calcination de l'azotate, sous la forme d'une masse grise, poreuse, à reflets métalliques.

La calcination du chlororhodate de potassium dans un courant d'oxygène le fournit à l'état de cristaux fibreux.

Une solution de chlororhodate de sodium traitée à chaud par la potasse caustique donne l'hydrate $\text{Rh}^2(\text{OH})^6$ ou $\text{Rh}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ à l'état de précipité noir, gélatineux, se desséchant en fragments brun-noir à cassure conchoïde.

Sous l'influence de la chaleur, il se convertit en protoxyde, avec dégagement de lumière.

La potasse à froid précipite lentement des solutions de chlororhodates alcalins un hydrate jaune-citron de formule $\text{Rh}^2(\text{OH})^6 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, soluble dans la potasse, facilement soluble dans les acides, même l'acide acétique.

Protoxyde de rhodium, RhO . — Poudre noire, formée par grillage du métal divisé, au rouge, au contact de l'air ou par coupellation d'un alliage de plomb et de rhodium; dans ce dernier cas il est cristallisé.

La calcination au rouge sombre de l'hydrate de sesquioxyde conduit également au protoxyde.

Caractères des sels de rhodium. — Ces sels correspondent au sesquioxyde. Les plus importants sont : le sesquichlorure et ses combinaisons doubles avec les chlorures métalliques (chlororhodates), le sulfate $(\text{SO}^4)^2\text{Rh}^2 \cdot 12\text{H}^2\text{O}$, le sulfite $(\text{SO}^3)^2\text{Rh}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$, l'azotate $(\text{AzO}^3)^2\text{Rh}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$.

Ils sont généralement colorés en rouge ou en rose.

L'hydrogène sulfuré précipite lentement et incomplètement les solutions rhodiques acides; le précipité brun est insoluble dans les sulfures alcalins.

Le sulfhydrate d'ammoniaque donne un précipité brun de sulfure insoluble dans un excès de réactif.

Une solution de sel rhodique additionnée de potasse reste claire au début; peu à peu elle se décolore et dépose de l'hydrate de sesquioxyde. A chaud la réaction est plus rapide. En ajoutant de l'alcool à une solution rhodique rendue alcaline par la potasse et en opérant à froid, il ne tarde pas à se séparer une poudre noire (noir de rhodium).

Les carbonates alcalins donnent également des précipités d'hydrate de sesquioxyde, qui ne se sépare qu'au bout de quelque temps.

L'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque font d'abord passer la couleur des solutions rhodiques du rouge rosé au jaune, puis au bout d'un certain temps il se sépare un précipité jaune-citron, constitué par une combinaison ammoniacale.

Les sels de rhodium ne sont pas précipités par l'acide oxalique, les cyanures, les ferrocyanures alcalins, le sel ammoniac, le sulfate ferreux.

L'hydrogène réduit à chaud et à sec tous les sels de rhodium en déplaçant le métal. Le zinc déplace également le rhodium de ses sels dissous.

Le rhodium précipité se dissout dans le bisulfate de potasse fondu, propriété qu'il partage avec le palladium et qui ne se retrouve pas chez les autres métaux du groupe.

Avec les azotates d'argent, de plomb et de mercurosum et le sesquichlorure on obtient des précipités rosés de chlorures doubles.

Les sulfites et bisulfites alcalins décolorent les sels de rhodium en donnant des précipités blancs de sulfites doubles de protoxyde.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DE L'OSMIUM. — La série d'oxydation de l'osmium est plus complète que celles des métaux précédents. Elle comprend :

1° Un tétroxyde, anhydride osmique, communément appelé *acide osmique* OsO_4 , qui n'a pas son correspondant parmi les chlorures d'osmium ;

2° Un trioxyde OsO_3 , qui n'est connu ni à l'état anhydre, ni à l'état d'hydrate, mais dont on a obtenu des sels du type OsO_3M^2 ou $OsO_3.M^2O$;

3° Un bioxyde OsO_2 ;

4° Un sesquioxyde Os_2O_3 ;

5° Un protoxyde OsO .

Anhydride osmique, acide osmique, OsO_4 . — L'anhydride osmique représente le composé d'osmium le plus important. Il cristallise en longues aiguilles blanches, flexibles, ou en gros cristaux incolores qui se ramollissent vers 36° et fondent à 40° . L'acide osmique fondu commence à bouillir vers 100° , mais il émet déjà des vapeurs à la température ordinaire, sa tension de vapeur étant déjà assez forte. Les vapeurs sont incolores et ont une densité qui correspond à 2 volumes pour la formule adoptée. Leur odeur est très piquante, irritante; elles sont dangereuses à respirer. Elles agissent surtout sur les muqueuses de l'œil et des voies respiratoires, où elles subissent une réduction, en provoquant des affections très graves. M. H. Sainte-Claire Deville a été très souffrant à la suite d'une inspiration accidentelle de vapeurs osmiques. M. Debray a également été victime d'un accident de ce genre. Il convient donc de manipuler ce corps avec une extrême précaution et de prendre

toutes les mesures convenables pour évacuer au dehors du laboratoire les vapeurs osmiques qui peuvent se former dans les expériences.

Pour le préparer, on chauffe au rouge sombre de l'osmium compact dans un courant d'oxygène, en disposant l'appareil de façon à condenser sans perte les vapeurs d'acide osmique qui se forment. A cet effet, on dispose l'osmium à la partie antérieure d'un tube en verre de Bohême terminé par une série d'ampoules séparées par des étranglements formés d'avance à la lampe d'émailleur. On chauffe au rouge sombre la portion du tube où se trouve le métal, tandis que les ampoules sont entourées de fragments de glace, puis on dirige lentement à travers le tube un courant d'oxygène pur. L'oxygène doit être absorbé entièrement, autrement l'excès de gaz entraînerait hors du tube des vapeurs osmiques. Lorsque l'opération est terminée et que tout le métal a disparu, on sépare les ampoules et on les ferme à la lampe.

On peut aussi préparer l'acide osmique au moyen du résidu de la mine de platine connu sous le nom d'*osmiure d'iridium*. Ce minéral très dur ne peut être réduit en poudre qu'au moyen d'un artifice spécial, qui consiste à l'allier à du zinc. L'alliage s'effectue avec dégagement de chaleur. Après fusion prolongée et refroidissement, on le traite par l'acide chlorhydrique, qui dissout le zinc et laisse les métaux constitutifs de l'osmiure d'iridium sous la forme d'une poudre très divisée. Celle-ci, chauffée avec de l'eau régale, s'oxyde et dégage des vapeurs osmiques, que l'on condense au moyen d'un dispositif convenable.

L'acide osmique est notablement soluble dans l'eau, dans laquelle il se dissout lentement. L'alcool et l'éther le dissolvent plus abondamment, mais les liqueurs s'altèrent peu à peu par suite de la réduction de l'acide osmique. Cette réduction en osmium métallique se produit sous l'influence de beaucoup de matières organiques et de certaines parties des tissus animaux. En imprégnant ceux-ci d'une solution très étendue d'acide osmique, on met en évidence certaines formes histologiques qui se colorent par la réduction de l'acide osmique. Aussi ce corps est-il fréquemment employé dans les recherches microscopiques et dans l'étude des divers tissus animaux.

Les métaux oxydables (zinc, fer, cuivre, mercure) séparent l'osmium d'une solution osmique.

Lorsqu'on dirige de l'acide sulfureux dans une solution aqueuse d'acide osmique, la liqueur devient successivement jaune, pourpre et enfin bleu-indigo, par suite de la formation de sulfite osmieux, SO^5Os ou $\text{SO}^2 \cdot \text{Os O}$.

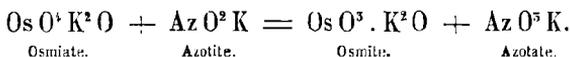
Malgré son nom d'acide, l'acide osmique, ou plutôt l'anhydride osmique, ne forme pas de combinaisons définies et stables avec les bases. La potasse caustique le dissout en se colorant en jaune et à froid

la liqueur ne présente plus l'odeur caractéristique, forte et irritante des solutions aqueuses, même étendues, d'acide osmique; mais il suffit de chauffer légèrement pour en dégager l'anhydride osmique. Ces solutions alcalines se transforment du reste rapidement à chaud en solutions d'osmites alcalins, rouge de sang, avec dégagement d'oxygène.

Trioxyde d'osmium, $Os O^5$. — Il n'est connu qu'à l'état de sels ou *osmites*. L'acide libre se scinde aussitôt en anhydride osmique et en bioxyde hydraté :



En ajoutant de l'alcool à une solution d'anhydride osmique dans la potasse, il se forme de l'aldéhyde et il se sépare une poudre cristalline rose, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, dont la composition correspond à la formule $Os O^5 \cdot K^2 O \cdot 2 H^2 O$ (osmite de potassium). Ce même sel se dépose en beaux et volumineux cristaux octaédriques lorsqu'on mélange des solutions d'osmiate de potasse et d'azotite de potasse :



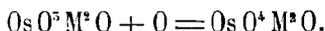
Osmiate.

Azotite.

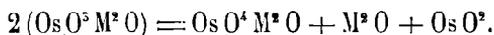
Osmite.

Azotate.

Les osmites alcalins ne s'altèrent pas dans l'air sec, mais leurs solutions aqueuses absorbent rapidement l'oxygène et se convertissent en solutions d'osmiates :



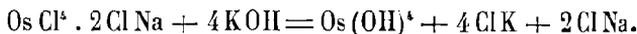
Par l'ébullition les solutions d'osmites se transforment en osmiate et bioxyde d'osmium :



Une décomposition analogue se produit lorsqu'on cherche à isoler l'acide osmieux au moyen d'un acide :



Bioxyde d'osmium, $Os O^3$. — L'hydrate $Os (OH)^4$ ou $Os O^2 \cdot 2 H^2 O$ se précipite sous la forme de flocons noirs, gélatineux, lorsqu'on ajoute de l'acide azotique étendu à une solution d'osmite de potassium ou lorsqu'on traite à l'ébullition le chlorosmiate de sodium par la potasse caustique :



Avant dessiccation, cet hydrate est soluble dans l'acide chlorhydrique.

Chauffé dans un creuset fermé, il perd 2 molécules d'eau et se convertit en fragments brillants, rouge de cuivre, de bioxyde anhydre.

Sesquioxyde d'osmium, Os^2O^5 . — Les chloroosmites alcalins, tels que $\text{Os}^2\text{Cl}^6 \cdot 6\text{ClK}$ (voir plus haut), calcinés avec du carbonate de soude dans un courant d'acide carbonique, laissent, après lavage à l'eau du résidu, une poudre noire, insoluble dans l'eau et dans les acides, composée de sesquioxyde.

Le même produit se forme, à l'état cristallin et d'écaillés rouge de cuivre, lorsqu'on fait passer à travers un tube chauffé au rouge et contenant du charbon pur un courant d'azote chargé de vapeurs d'anhydride osmique. Celui-ci est d'abord réduit à l'état d'osmium par le charbon; l'osmium mis en liberté réagit ensuite sur l'acide osmique qui continue à affluer et le transforme en sesquioxyde :



Protoxyde d'osmium, OsO . — Le sulfite double de protoxyde d'osmium et de potassium étant calciné avec du carbonate de soude sec dans un courant d'acide carbonique donne, après lavage du résidu à l'eau, une poudre grise insoluble dans l'eau et dans les acides, envisagée comme du protoxyde d'osmium.

Le sulfite double dont il est question se prépare de la façon suivante : On fait passer un courant d'acide sulfureux dans une solution aqueuse d'acide osmique ; celle-ci devient successivement jaune, pourpre et finalement bleu-indigo foncé. Par évaporation ou par addition de sulfate de soude, elle laisse déposer une poudre bleue, qu'on lave et sèche autant que possible à l'abri de l'air. Une fois sèche, elle est moins altérable et s'oxyde moins facilement, mais elle ne se dissout plus. Le sulfite de protoxyde d'osmium ainsi formé, qui se présente sous la forme d'une poudre bleue, se combine au sulfite de potassium et donne une poudre blanche cristalline (sulfite double) ; il s'unit aussi au chlorure de potassium et donne une poudre cristalline brun-rouge, très soluble dans l'eau, dont la composition est représentée par la formule



La dissolution de ce sel double traitée par la potasse fournit un précipité de protoxyde hydraté $\text{Os}(\text{OH})^2$.

Le sulfite osmieux, $\text{SO}^2 \cdot \text{OsO}$ ou SO^5Os , se dissout sans décomposition dans l'acide chlorhydrique, avec une couleur bleue. Chauffé, il se décompose en acide osmique, sulfure d'osmium et acide sulfureux.

Caractères des composés d'osmium. — Les composés osmiques se reconnaissent facilement par l'odeur forte et spéciale de l'anhydride

osmique qu'ils dégagent tous sous l'influence de l'acide azotique concentré et bouillant ou de l'eau régale.

L'hydrogène au rouge les convertit en osmium, que l'oxydation à l'air fait passer à l'état d'anhydride osmique. Lorsqu'on porte dans la zone oxydante d'un bec Bunsen une petite cuiller en platine contenant un composé osmique, la flamme prend un vif éclat, dû à la formation d'acide osmique. Le zinc déplace l'osmium métallique de toutes ses solutions.

Les chlorosmites $\text{Os}^2\text{Cl}^6 \cdot 6\text{ClM}$ donnent avec la potasse, la soude, l'ammoniaque et les carbonates alcalins un précipité rouge-brun de sesquioxyde hydraté, soluble dans un excès de potasse, solution d'où il se sépare de nouveau sous l'influence de la chaleur.

L'hydrogène sulfuré donne un précipité brun, insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

L'azotate d'argent donne un précipité gris-brun, soluble dans l'ammoniaque.

Le tannin et l'alcool colorent la solution en bleu, avec formation de bichlorure OsCl^2 .

Le tétrachlorure OsCl^4 et les chlorosmiates correspondants $\text{OsCl}^4 \cdot 2\text{ClM}$ précipitent en jaune brun par l'hydrogène sulfuré; le précipité est insoluble dans le sulfure ammoniac.

Le tannin donne à chaud une coloration bleue, sans précipité.

Le chlorure stanneux donne un précipité brun.

L'azotate d'argent un précipité vert-olive.

L'iodure de potassium colore la liqueur en rouge pourpre foncé.

La potasse donne un précipité noir.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU RUTHÉNIUM. — Elles sont également assez nombreuses :

1° Tétroxyde RuO^4 , appelé autrefois, mais à tort, acide perruthénique; il correspond à l'anhydride osmique.

2° Acide perruthénique Ru^2O^7 , qui n'est connu qu'à l'état de sel de potassium $\text{Ru}^2\text{O}^7 \cdot \text{K}^2\text{O}$ ou RuO^4K .

3° Trioxyde RuO^3 . Il n'est également connu qu'à l'état de sel potassique $\text{RuO}^3\text{K}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$, correspondant aux osmites.

4° Bioxyde RuO^2 , connu à l'état anhydre et hydraté $\text{Ru}(\text{OH})^4$.

5° Sesquioxyde Ru^2O^5 , que l'on ne connaît guère qu'à l'état d'hydrate $\text{Ru}^2(\text{OH})^6 = \text{Ru}^2\text{O}^5 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$.

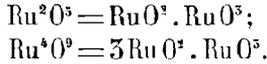
6° Protoxyde RuO , connu à l'état anhydre.

On voit donc qu'à l'exception de l'acide perruthénique, les combinaisons oxygénées du ruthénium reproduisent les types de celles de l'osmium.

Peroxyde ou tétroxyde de ruthénium, RuO^4 . — Découvert par Claus, il a été étudié par MM. Debray et Joly. Il cristallise par sublima-

tion en prismes jaunes, orthorhombiques, brillants, fusibles à 25°,5 sous la forme d'un liquide rouge-orangé; il émet déjà des vapeurs à la température ordinaire; à 0° la tension de sa vapeur est presque nulle; à 100° elle est de 183 millimètres. Au delà de 100° il entre en ébullition, mais en se décomposant partiellement; les vapeurs du peroxyde de ruthénium sont jaunes et ont une odeur nitreuse et ozonée très marquée. Vers 107-108° le peroxyde de ruthénium détone avec violence, en se décomposant en bioxyde et oxygène mélangé d'ozone. Il ne peut guère être distillé qu'entraîné par la vapeur d'eau et en présence de chlore ou d'un hypochlorite.

Le peroxyde de ruthénium est un peu soluble dans l'eau, qu'il colore en jaune d'or. Sa solution aqueuse se décompose peu à peu en dégageant de l'oxygène et laisse déposer à froid l'hydrate d'un oxyde intermédiaire $\text{Ru}^2\text{O}^5 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$; à l'ébullition, dans un appareil à reflux, la décomposition est rapide: il se dépose un produit noir répondant à la formule $\text{Ru}^4\text{O}^9 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, qui se déshydrate sans perte d'oxygène à 360°. L'hydrate $\text{Ru}^2\text{O}^5 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ chauffé au-dessous de 360° dans le vide perd de l'eau et de l'oxygène et finit par se convertir en oxyde anhydre Ru^4O^9 . On peut envisager ces deux oxydes intermédiaires comme des combinaisons de trioxyde et de bioxyde:



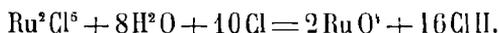
L'oxyde noir Ru^4O^9 provenant de la décomposition du peroxyde étant lavé, séché et réduit par l'hydrogène, fournit du ruthénium pur.

Le peroxyde de ruthénium se dissout à froid dans l'acide chlorhydrique sans perdre son odeur caractéristique; la dissolution étant chauffée dégage du chlore, avec formation de sesquichlorure dissous jaune-orangé.

Il se dissout également dans la potasse caustique, en donnant une liqueur d'abord incolore ou à peu près, mais qui ne tarde pas à prendre une teinte brune par perte d'oxygène et transformation en ruthénate, $\text{RuO}^5 \cdot \text{K}^2\text{O}$. Le peroxyde de ruthénium se comporte comme un oxydant puissant. Il agit énergiquement sur les matières organiques et enflamme l'alcool; traité par la potasse alcoolique, il est converti aussitôt en ruthénium métallique. Les vapeurs du peroxyde de ruthénium n'offrent pas les caractères vénéneux de celles du peroxyde osmique OsO^4 .

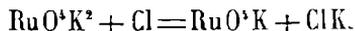
Pour le préparer, on porte à l'ébullition dans une cornue tubulée fixée à un ballon condensateur une solution de ruthénate de potasse $\text{RuO}^5 \cdot \text{K}^2\text{O}$ ou de chlororuthénite de potassium $\text{Ru}^2\text{Cl}^6 \cdot 4\text{ClK}$, en dirigeant à travers la liqueur un rapide courant de chlore. Le peroxyde

entraîné par la vapeur d'eau se concrète dans le récipient et le col de la cornue en une masse cristalline jaune d'or, que l'on purifie par fusion sous l'eau :



Pour le dessécher, on le place dans un tube vide d'air, étranglé en son milieu et renfermant dans un de ses compartiments du chlorure de calcium fondu; l'acide se sublime lentement et au bout de quelque temps il suffit de séparer les deux tubes pour isoler une matière sèche, que l'on distille à nouveau dans le vide. Le peroxyde de ruthénium se conserve indéfiniment dans des tubes scellés bien secs et complètement privés à l'intérieur de toute trace de matières organiques. Il se sublime le mieux dans des tubes où la pression n'est plus que de 2 à 8 millimètres de mercure; dans ces conditions il se déplace aisément sous l'influence de faibles différences de température entre les diverses parties du tube et vient se sublimer contre les parois les plus froides en gros cristaux limpides, jaunes par transparence et jaune-orangé par réflexion. Malgré sa facile décomposition par la chaleur (107°) en bioxyde et oxygène, on a pu constater que la réaction était réversible à une température beaucoup plus élevée (1000°). Le bioxyde de ruthénium chauffé au-dessus de 1000° dans un courant d'oxygène se transforme en peroxyde que l'on peut isoler partiellement, en évitant un refroidissement lent qui amènerait la destruction du produit formé et en abaissant brusquement la température des vapeurs. Ce fait explique la transformation du bioxyde amorphe en bioxyde cristallisé lorsqu'on le chauffe à 1000° dans un courant d'oxygène : la volatilisation du bioxyde ne serait qu'apparente et due à la production momentanée de peroxyde.

Acide perruthénique, perruthénates, Ru²O⁷, RuO⁴M. — En versant 5 parties de peroxyde fondu sous l'eau dans une solution de 6 parties de potasse caustique dans 25 parties d'eau chauffée à 60°, il se dégage de l'oxygène et la liqueur devient vert foncé presque noir. Après refroidissement dans un flacon fermé, elle dépose des trémies volumineuses et des cristaux isolés qui, séchés sur la porcelaine dégourdie et enfin dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, se présentent sous la forme d'octaèdres quadratiques, noirs, opaques, à surface fortement réfléchissante, inaltérables à l'air. L'eau mère orangée contient du ruthénate de potassium. Les cristaux précédents ont une composition représentée par la formule RuO⁴K ou Ru³O⁷.K²O. On désigne ce sel sous le nom de perruthénate de potassium. Le même sel prend naissance dans l'action de chlore sur une solution jaune de ruthénate de potassium :

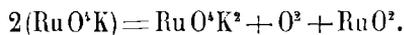


Avec un excès de chlore le perruthénate est converti en peroxyde :



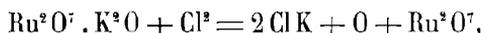
Le perruthénate de potassium offre le même type de formule que le permanganate et le perchlorate correspondants, mais il n'est pas isomorphe avec eux.

Chauffé dans le vide à 440°, il se décompose brusquement, d'après l'équation



Certains savants envisagent le peroxyde RuO° comme l'anhydride perruthénique, en lui donnant la formule Ru^2O^7 , différant de la formule RuO° par 1/2 atome d'oxygène.

Le dégagement d'oxygène qui accompagne toujours la transformation du peroxyde en perruthénate paraît contraire à cette manière de voir; il est vrai qu'elle s'explique à la rigueur par la formation simultanée de ruthénate. Dans cette hypothèse, du reste, la transformation à froid du perruthénate en peroxyde ou plutôt en anhydride perruthénique Ru^2O^7 ne s'expliquerait pas; il y aurait 1 atome d'oxygène de trop,



tandis qu'avec la formule RuO° on a naturellement



Trioxyde de ruthénium, acide ruthénique. — On ne connaît en liberté ni l'anhydride RuO^3 , ni son hydrate $\text{RuO}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ ou $\text{RuO}^{\circ}\text{H}^2$. Ces corps ne sont représentés que par quelques sels (ruthénates ou ruthéniates $\text{RuO}^{\circ}\text{M}^2$), dont le plus important est le sel de potassium.

Il prend naissance lorsqu'on fond le métal divisé avec un mélange de sulfate et de potasse caustique. La masse, reprise par l'eau, donne une liqueur jaune-orangé, contenant du ruthénate de potasse.

Nous avons vu plus haut que les eaux mères des cristaux de perruthénate de potasse obtenus au moyen du peroxyde et de la potasse caustique à 60° contiennent du ruthénate, qui se sépare en cristaux par évaporation dans le vide sec. Il est même possible d'éviter entièrement la formation de perruthénate en maintenant à 60° un mélange de 5 parties de peroxyde, 7 parties de potasse et 50 parties d'eau, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'oxygène.

Les cristaux de ruthénate de potassium sortis de leur eau mère s'altèrent au contact de l'air en attirant l'humidité et l'acide carbonique. Il

convient donc de les placer aussitôt sur une plaque poreuse sous une cloche à vide sec. Ce sont des prismes orthorhombiques de 1 à 2 centimètres de long, de couleur noir métallique avec reflets verts, rouges par transparence. A 200° ils perdent leur eau de cristallisation et résistent ensuite à une température de 440°.

Les solutions aqueuses de ruthénate de potassium sont rouge-orangé; étendues de beaucoup d'eau, elles passent au vert foncé, avec formation d'hyperruthénate et dépôt noir d'hydrate de sesquioxyde Ru^2O^3 . Inversement, en présence d'un excès d'alcali, le perruthénate se transforme en ruthénate avec dégagement d'oxygène.

Ces phénomènes de transformations réciproques accompagnées de changements de couleur de la liqueur (rouge-orangé en vert foncé; vert foncé en rouge-orangé) rappellent ceux que présente le caméléon minéral ou permanganate.

Le ruthénate de sodium est très soluble et cristallise difficilement.

Les ruthénates métalliques sont généralement insolubles et se préparent par double décomposition; ils sont rouge plus ou moins foncé.

Bioxyde de ruthénium, RuO^2 . — Le ruthénium métallique se combine directement à l'oxygène en donnant du bioxyde, à la température du rouge vif; mais l'oxydation est bientôt entravée par l'enduit d'oxyde qui se forme à la surface du métal. Au-dessus de 1000°, au contraire, on arrive à une transformation totale du métal en bioxyde. Ce dernier affecte alors la texture cristalline et une portion du bioxyde se trouve transportée et comme sublimée en beaux cristaux sur les parois du tube, là où la température ne dépasse pas 500°. Nous avons vu plus haut que cette sublimation du bioxyde n'est qu'apparente et est due à la production momentanée de peroxyde formé à 1000° et se détruisant ensuite à une température plus basse.

Les cristaux de bioxyde sont des prismes quadratiques, isomorphes avec ceux de la cassitérite et du rutile; leur couleur est noir-violacé, avec éclat métallique; ils sont très durs; leur densité est 7,2. Ils sont insolubles dans les acides.

Le bioxyde de ruthénium se dissocie par la chaleur; à la température de 1000° sa tension de dissociation est de 15 millimètres; chauffé dans un courant d'azote ou dans le vide, il se convertit finalement en métal, sans passer à l'état d'oxyde inférieur.

L'hydrogène et le charbon le réduisent facilement à l'état métallique.

Au-dessus de 1000° l'oxygène le convertit partiellement en peroxyde.

Lorsqu'on traite par la potasse caustique en solution le sel double $\text{RuCl}^4 \cdot 2\text{ClK}$; il se sépare un précipité gélatineux, brun-jaunâtre, soluble dans les acides et dans les alcalis: c'est l'hydrate $\text{Ru}(\text{OH})^4 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$

ou $\text{RuO}^3 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$, qui se déshydrate par la chaleur à 300° en perdant $5\text{H}^2\text{O}$. A une température plus élevée, il déflagre et donne une fumée noire de bioxyde anhydre.

Sesquioxyde de ruthénium, Ru^2O^3 . — Son hydrate $\text{Ru}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{Ru}^2(\text{OH})^6$ se précipite lorsqu'on ajoute de la potasse caustique à une solution de sesquichlorure.

Les solutions alcalines de ruthénates traitées par l'acide azotique étendu fournissent également un précipité d'hydrate de sesquioxyde, l'acide ruthénique RuO^3H^3 mis en liberté momentanément se dédoublant en oxygène et sesquioxyde :



Cet hydrate se présente sous la forme d'une poudre brune, soluble dans les acides avec une couleur orange.

Il est réduit à froid par l'hydrogène.

Protoxyde de ruthénium, RuO . — On considère comme du protoxyde la poudre noire, insoluble dans l'eau et les acides, qui reste lorsque, après avoir chauffé le tétrachlorure de ruthénium avec du carbonate de potasse, on reprend la masse par l'eau.

L'hydrogène le réduit à froid.

Caractères analytiques des composés ruthéniques. — Solutions de sesquichlorure et des chlororuthénites $\text{Ru}^2\text{Cl}^6 \cdot 4\text{ClM}$. Un courant d'hydrogène sulfuré colore après quelque temps en bleu d'azur les solutions de couleur orange du sesquichlorure, par suite de la formation de bichlorure RuCl^2 , en même temps il se sépare une certaine quantité de sulfure.

Le sulphydrate d'ammoniaque donne un précipité brun-noirâtre de sulfure, insoluble dans un excès de réactif; la précipitation est presque complète.

Dans une solution moyennement étendue de sesquichlorure, le chlorure de potassium et le sel ammoniac provoquent la séparation de grains cristallins bruns, à reflets violets, de chlorures doubles.

La potasse donne un précipité brun d'hydrate de sesquioxyde insoluble dans un excès de réactif.

L'ammoniaque se comporte comme la potasse, mais un grand excès redissout le précipité avec une couleur brun-verdâtre; la liqueur chauffée laisse déposer à nouveau une partie de l'hydrate de sesquioxyde.

Le borax précipite également l'hydrate à chaud.

L'acide formique décolore la liqueur et précipite le métal après addition d'acétate de soude.

Le zinc fait d'abord passer la liqueur au bleu, la décolore ensuite, en précipitant le ruthénium.

L'iodure de potassium donne au bout de quelque temps un précipité noir de sesquiodure.

Ces réactions peuvent être profondément modifiées, enrayées ou altérées lorsque le ruthénium est accompagné d'autres métaux de la mine de platine, tels que l'osmium ou l'iridium.

On caractérise le ruthénium dans un alliage en le fondant avec de la potasse et du salpêtre; la masse étant traitée par l'eau cède à celle-ci du ruthénate de potassium qui la colore en rouge-orangé; en ajoutant un acide étendu (acide azotique), on précipite du sesquioxycde noir et il reste en solution du perruthénate vert.

La combinaison la plus caractéristique du ruthénium est le peroxyde. Nous avons vu plus haut comment il prend naissance.

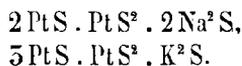
3° Combinaisons sulfurées des métaux du groupe platinique.

Bisulfure de platine, PtS^2 . — Il se dépose sous la forme d'un précipité brun-noir lorsqu'on traite par un courant d'hydrogène sulfuré une solution de chlorure platinique. La séparation du platine sous forme de sulfure est très lente, surtout à froid, mais elle peut être rendue complète.

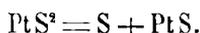
On le prépare à l'état anhydre, sous la forme d'une poudre gris d'acier, en chauffant au rouge sombre un mélange de 3 parties de chloroplatinate d'ammonium et de 2 parties de soufre.

Le bisulfure de platine précipité par l'hydrogène sulfuré se dissout dans les sulfures alcalins et donne des sulfosels de couleur brune.

La mousse de platine chauffée avec un carbonate alcalin et du soufre forme des sulfosels cristallisés, qu'on isole par un lavage avec une petite quantité d'eau bouillie. L'eau aérée ou un lavage prolongé les décompose en laissant un résidu de bisulfure. D'après leur composition, ces sulfosels renferment du protosulfure et du bisulfure de platine associés à un sulfure alcalin :



Le bisulfure calciné à l'abri de l'air perd la moitié de son soufre et se convertit en protosulfure :



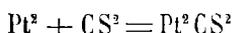
Protosulfure, PtS . — Poudre noire, brillante, obtenue en chauffant la mousse de platine avec de la vapeur de soufre à l'abri de l'air, dans une atmosphère d'azote.

Il se sépare à l'état hydraté par l'action de l'hydrogène sulfuré ou d'un sulfure alcalin sur le bichlorure de platine, en présence de l'eau.

L'hydrogène le réduit à froid avec dégagement de chaleur.

L'oxygène ou l'air le convertissent, à chaud, avec incandescence, en acide sulfureux et en platine métallique.

Lorsqu'on dirige sur de la mousse de platine chauffée dans un tube un courant d'azote chargé de vapeurs de sulfure de carbone, ce dernier est complètement et intégralement absorbé. La mousse de platine se gonfle et se transforme de proche en proche en une poudre noire bleutée, presque inattaquable par l'eau régale. La réaction est terminée lorsque la mousse a absorbé 1 molécule de sulfure de carbone pour 2 atomes de platine. Le composé ainsi formé d'après l'équation



n'est pas un mélange de charbon divisé et de protosulfure, mais bien une combinaison définie. Chauffé dans un courant d'oxygène, il brûle avec formation d'anhydrides carbonique et sulfureux et mise en liberté de platine.

Le protosulfure de platine ne forme pas de sulfosels.

Bisulfure de palladium, PdS^2 . — Poudre cristalline brune, résultant du traitement du sulfopalladate de sodium, $\text{PdS}^2 \cdot \text{Na}^2\text{S}$, par l'acide chlorhydrique. On obtient le sulfopalladate de sodium en fondant un mélange de protosulfure de palladium, de soufre et de carbonate de soude.

Il constitue des aiguilles brunes à éclat métallique.

Protosulfure de palladium, PdS . — Le soufre et le palladium métallique chauffés en présence l'un de l'autre se combinent avec incandescence en donnant une masse à éclat métallique, blanc-bleuâtre, dure et brillante. A une température élevée il se décompose en soufre et palladium.

On l'obtient aussi en précipitant les sels palladeux par l'hydrogène sulfuré; précipité brun-noir.

Bisulfure d'iridium, IrS^2 . — Pour le préparer, on fond l'iridium divisé avec du foie de soufre. Le produit traité par l'eau cède à celle-ci un sulfiridate que les acides décomposent avec précipitation de bisulfure noir; la partie non dissoute par l'eau est également constituée par ce corps.

Les combinaisons iridiques (solution de bioxyde hydraté dans l'acide chlorhydrique) donnent avec l'hydrogène sulfuré un précipité de bisulfure.

Sesquisulfure d'iridium, Ir^2S^3 . — Précipité brun, un peu soluble dans l'eau, soluble dans les sulfures alcalins, obtenu au moyen de l'hy-

drogène sulfuré réagissant sur une solution d'un composé sesquiirodique.

Les sulfures d'iridium se décomposent au rouge vif avec mise en liberté du métal.

Sesquisulfure de rhodium, Rh^2S^5 . — L'hydrogène sulfuré ou les sulfures alcalins donnent avec les solutions des sels de rhodium un précipité rouge-brun de sesquisulfure soluble dans le sulfure de potassium.

En chauffant à 560° du sesquichlorure de rhodium, préparé à 440° , dans un courant d'acide sulfhydrique sec, on obtient le sesquisulfure anhydre sous forme de paillettes cristallines noires.

Protosulfure de rhodium, RhS . — Le rhodium chauffé au rouge dans la vapeur de soufre s'y combine en donnant un produit blanc-bleuâtre à éclat métallique : c'est le protosulfure, qu'on obtient aussi en calcinant avec du soufre le chlororhodate de sodium. $Rh^2Cl^6 \cdot 6ClNa$.

Tétrasulfure d'osmium, OsS^4 . — Il se forme par combinaison directe de l'osmium et du soufre, ou par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution de peroxyde dans l'eau ou dans les alcalis ; on obtient dans ce cas un précipité noir très altérable à l'air et décomposable par la chaleur rouge avec mise en liberté d'osmium métallique.

C'est le seul sulfure d'osmium dont l'existence soit certaine.

Bisulfure de ruthénium, RuS^2 . — Il se rencontre dans le minerai de platine de Bornéo, sous la forme de petits cristaux à éclat métallique noirs, connus sous le nom de Laurite.

En chauffant un mélange de bisulfure de fer et de ruthénium métallique, on obtient le même produit, qui cristallise au sein du protosulfure de fer formé et qui lui sert de dissolvant.

Il est inattaquable par l'eau régale et le bisulfate de potasse ; à une température élevée, il se scinde en soufre et en métal.

L'hydrogène sulfuré précipite en brun les solutions de sesquichlorure ; le précipité est du bisulfure ; la liqueur reste colorée en bleu par le bichlorure qui prend naissance en même temps :



4° Sels oxygénés des métaux du groupe du platine.

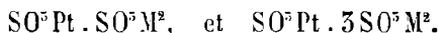
SELS PLATINIQUES. — *Azotate.* — Il s'obtient en dissolution en précipitant le chlorure platinique par une quantité équivalente d'azotate d'argent.

La solution étendue est jaune et devient brune par concentration, en laissant après évaporation un azotate basique.

Sulfate, $(\text{SO}^4)^2 \text{Pt}_n$. — Masse brune, déliquescente, obtenue par l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure platinique; très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

SELS PLATINEUX. — *Sulfite*. — En dissolvant l'hydrate platinieux $\text{Pt}(\text{OH})^2$ dans l'acide sulfureux et, en évaporant la solution à l'abri de l'air, on obtient un composé acide, gommeux, soluble dans l'eau et dans l'alcool, décomposable par la chaleur en platine et en acide sulfurique. Il représente soit du sulfite platinieux $(\text{SO}^3) \text{Pt}_n$, soit l'acide platososulfureux $\text{SO}^3 \text{Pt} \cdot \text{SO}^3 \text{H}^2$ obtenu en décomposant le sulfite double platosopotassique $\text{SO}^3 \text{Pt} \cdot \text{SO}^3 \text{K}^2$ par l'acide fluosilicique.

On connaît deux espèces de sulfites doubles à base de protoxyde de platine :



Le sulfite double $\text{SO}^3 \text{Pt} \cdot 3 \text{SO}^3 \text{K}^2 \cdot 2 \text{H}^2 \text{O}$ se sépare en aiguilles jaunâtres ou incolores lorsqu'on chauffe une solution de chloroplatinite de potassium avec du bisulfite de potassium qui décolore la liqueur. Ce sel ne précipite ni par la potasse, ni par l'ammoniaque; sa solution donne avec le chlorure de sodium un précipité de sulfite platosodique $\text{SO}^3 \text{Pt} \cdot 3 \text{SO}^3 \text{Na}^2 \cdot 7 \text{H}^2 \text{O}$, formé de fines aiguilles. Le sel double sodique se dissout dans les acides avec dégagement d'acide sulfureux; par évaporation de la liqueur on obtient le sel disodique $\text{SO}^3 \text{Pt} \cdot 2 \text{SO}^3 \text{Na}^2$ sous la forme d'une poudre jaunâtre.

En ajoutant du sulfite d'ammonium à une solution concentrée de chloroplatinite d'ammonium, on forme un précipité cristallin



L'acide platososulfureux étant neutralisé par l'ammoniaque et le liquide étant additionné d'alcool, on voit se séparer de longues aiguilles incolores renfermant $\text{SO}^3 \text{Pt} \cdot \text{SO}^3 (\text{AzH}^4)^2 \cdot \text{H}^2 \text{O}$.

SELS PALLADIQUES. — Inconnus.

SELS PALLADEUX. — *Azotate* $(\text{AzO}^3)^2 \text{Pd}_n$. — Il se sépare en prismes rhomboïdaux déliés, d'un jaune brun, par évaporation de sa solution sous une cloche, au-dessus de l'acide sulfurique. Il est très soluble et déliquescent. Après avoir été desséché et repris par l'eau, il donne une solution qui dépose un sel basique $(\text{AzO}^3)^2 \text{Pd} \cdot 3 [\text{Pd}(\text{OH})^2]$.

L'azotate palladeux se prépare en dissolvant le palladium dans l'acide azotique d'une densité de 1,3.

Sulfate, $(\text{SO}^4) \text{Pd} \cdot 2 \text{H}^2 \text{O}$. — Masse cristalline déliquescente, d'un vert olivâtre, obtenue en dissolvant le palladium dans l'acide sulfurique mélangé à de l'acide azotique étendu et en évaporant ensuite à consistance sirupeuse.

Sulfite sodico-palladeux, $\text{SO}^4\text{Pd} \cdot 3\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — En ajoutant de la soude à une solution de chlorure palladeux saturée d'acide sulfureux, on obtient un précipité blanc cristallin, offrant la composition précédente; il est soluble dans un excès de soude ou d'acide sulfureux.

SELS SESQUIRIDIQUES. — *Sulfite* $(\text{SO}^3)^5(\text{Ir}^3)_\text{VI} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. — L'hydrate iridique $\text{Ir}(\text{OH})^4$ se dissout partiellement dans l'acide sulfureux, en donnant une liqueur vert-olive qui ne tarde pas à déposer le sulfite sesquiritidique sous la forme d'un précipité cristallin jaune, peu soluble dans l'eau, soluble dans les acides étendus.

La portion non dissoute de l'hydrate $\text{Ir}(\text{OH})^4$ forme un sel basique de couleur verdâtre.

Azotite sesquiritidique. — En ajoutant de l'azotite de potasse à une solution de chloriridate de potassium, $\text{IrCl}^4 \cdot 2\text{ClK}$, le liquide passe au vert-olive, puis au jaune et dépose des cristaux d'azotite double $(\text{AzO}^2)^6(\text{Ir}^3) \cdot 6\text{AzO}^2\text{K} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, de couleur jaune-verdâtre, solubles dans l'eau.

Avec l'acide azoteux et les chloriridates on obtient un acide cristallisable en aiguilles jaune pâle, solubles dans l'eau, ayant une composition répondant à la formule $(\text{AzO}^2)^6(\text{Ir}^3) \cdot 6\text{AzO}^2\text{H}$, qui est l'acide correspondant aux azotites sesquiritidiques doubles.

SELS IRIDEUX. — En fait de sels irideux on ne connaît que des sulfites doubles, obtenus par l'action du bisulfite de sodium sur le tétrachlorure d'iridium :

$\text{SO}^3\text{Ir} \cdot 3\text{SO}^3\text{Na}^2 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$. — Lamelles nacrées jaune clair.

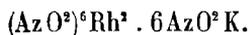
$\text{SO}^3\text{Ir} \cdot 5\text{SO}^3\text{Na}^2 \cdot \text{SO}^3\text{H}^2 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$. — Fines aiguilles.

SELS DE RHODIUM. — Ils correspondent au sesquioxyle. Pour les préparer, on prend comme point de départ l'hydrate de sesquioxyle jaune $\text{Rh}^3\text{O}^5 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$, obtenu par l'action de la potasse à froid sur une solution de chlororhodate alcalin $\text{Rh}^3\text{Cl}^6 \cdot 6\text{ClM}$. Pour le priver de la potasse qu'il entraîne toujours, on commence par le faire digérer avec de l'acide azotique très étendu. Ainsi purifié, cet hydrate est traité par l'acide sulfurique, qui le dissout; après évaporation, le sulfate reste sous la forme d'une masse cristalline jaune, $(\text{SO}^4)^3\text{Rh}^3 \cdot 12\text{H}^2\text{O}$. Le sulfate de rhodium peut servir à préparer les autres sels par double décomposition. Il se forme aussi lorsqu'on attaque par l'acide sulfurique un alliage de plomb et de rhodium¹.

L'azotate de rhodium constitue une masse gommeuse déliquescence, rouge ou jaune $(\text{AzO}^3)^6\text{Rh}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$.

1. On obtient un semblable alliage en traitant par le fer les eaux mères de la mine de platine après précipitation du platine par le sel ammoniac et élimination du palladium au moyen du sulfate ferreux. Le précipité est fondu avec 4 parties de plomb et 2 parties de litharge; le culot de plomb chargé des métaux moins oxydables que lui est traité par l'acide azotique étendu,

On a décrit un sulfite de rhodium $(\text{SO}^3)^5 \text{Rh}^2 \cdot 6 \text{H}^2\text{O}$, des sulfites doubles $(\text{SO}^3)^5 \text{Rh}^2 \cdot 3 (\text{SO}^5 \text{K}^2) \cdot 6 \text{H}^2\text{O}$, des azotites doubles,



SELS DE RUTHÉNIUM. — On n'a décrit jusqu'à présent que le sulfate de bioxyde et un sulfite double de protoxyde.

Sulfate ruthénique, $(\text{SO}^4)^2 \text{Ru}$. — Masse amorphe, déliquescente, jaune. Se forme en oxydant le sulfure par l'acide azotique. La potasse sépare de ses solutions de l'hydrate ruthénique $\text{Ru}(\text{OH})^4$.

Sulfite double ruthéneux, $\text{SO}^5 \text{Ru} \cdot \text{SO}^5 \text{K}^2$. — Obtenu en chauffant le chlororuthénite de potassium avec du bisulfite de potassium, sous la forme d'un précipité jaune.

Composés ammoniacaux des métaux du groupe platinique.

I. COMPOSÉS AMMONIACAUX DU PLATINE.

Les composés ammoniacaux du platine forment un groupe important de corps, dont l'étude a occupé un grand nombre de savants, parmi lesquels nous pouvons citer : Magnus, Peyrone, Gerhardt, Raewsky, Reiset, Blomstrand et Clève.

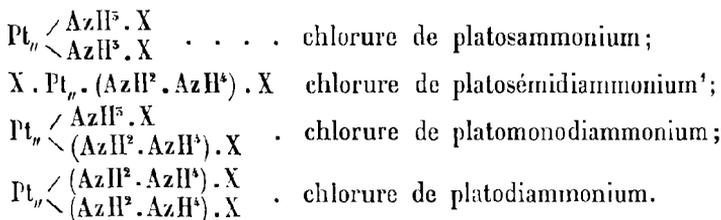
Au début, on a donné aux combinaisons réalisées les noms des auteurs de ces découvertes. Un pareil procédé de nomenclature devait nécessairement jeter un grand trouble et une grande obscurité dans un sujet aussi touffu et aussi complexe. Les mots de *sel vert de Magnus*, *sel de Peyrone*, *bases de Reiset n° 1 et n° 2*, *sel de Raewsky*, *sel de Gerhardt* pouvaient flatter les chimistes parrains, mais ne rappellent rien de ce qui concerne la composition et la structure des corps. Gerhardt, puis Blomstrand et Clève, ont cherché à mettre un peu d'ordre dans cette question, en appliquant des principes rationnels dans la nomenclature des dérivés ammoniacaux. Partant de l'idée que les composés ammoniacaux doivent être envisagés comme les sels d'ammoniums composés et renfermant du platine, dans lesquels le platine (Pt) fonctionne tantôt comme élément bivalent (composés platoso-ammoniés), tantôt comme élément tétravalent (composés platino-ammoniés), tantôt comme groupe hexavalent (Pt^3)

qui dissout la majeure partie du plomb, le palladium restant, ainsi que du cuivre. On obtient ainsi un alliage cristallin, divisé, contenant du platine, du rhodium, du plomb avec un peu d'iridium et de ruthénium. Cet alliage est chauffé vers 500° avec 5 à 6 fois son poids d'acide sulfurique concentré, qui dissout du plomb et la majeure partie du rhodium. En étendant d'eau, on sépare le sulfate de plomb; le liquide filtré est évaporé à sec pour chasser l'acide sulfurique en excès; on reprend par l'eau, qui se charge de sulfate de rhodium. La partie insoluble dans l'acide sulfurique contient encore du sulfate de rhodium, que l'on dissout au moyen de la soude.

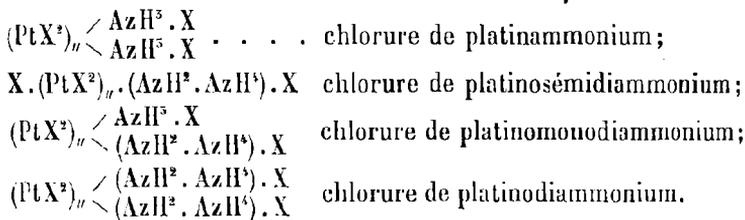
(composés diplatino-ammoniés), admettant de plus que l'ammonium AzH^3 peut, dans certains cas, remplacer 1 ou plusieurs atomes d'hydrogène du type ammonium simple, ils sont arrivés à représenter les principaux groupes de combinaisons ammoniées du platine par des formules rationnelles et à leur assigner des noms rappelant cette constitution. L'hypothèse a malheureusement encore une trop grande part dans cette classification.

Quoi qu'il en soit, nous donnerons les formules adoptées et proposées par ces savants, en désignant par X les radicaux électronégatifs (chlore, brome, iode, AzO^5 , etc) contenus dans les combinaisons salines. Ces radicaux électronégatifs, et notamment le chlore, peuvent y jouer deux rôles : tantôt ce rôle est entièrement analogue à celui du chlore dans le chlorure d'ammonium ; tantôt, au contraire, une partie de l'élément ou du radical électronégatif est en relations directes avec le platine, avec lequel il forme un résidu monovalent tel que $X \cdot Pt_n -$, ou un résidu bivalent tel que $X^2 : Pt_n =$.

Voici, en résumé, quels sont les principaux types que l'on a cru devoir adopter :



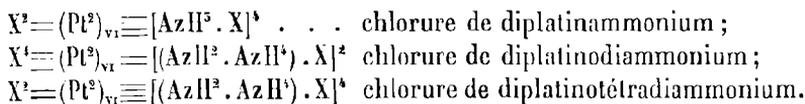
En soudant au platine de ces formules deux unités chimiques électronégatives nouvelles (2 atomes de chlore par exemple), on passe aux composés *platinoammoniés* ; le platine fonctionne alors comme élément tétravalent, ou plutôt c'est le groupe bivalent $(PtX^2)_n$, et non plus Pt_n , qui entre dans la constitution des ammoniums composés. On a ainsi :



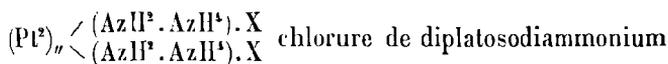
Pour d'autres combinaisons ammoniées qui contiennent 2 atomes de platine on envisage le groupe Pt^2 ou $\equiv Pt - Pt \equiv$ comme hexavalent

1. Le mot *diammonium* indique la substitution de AzH^4 à H dans l'ammonium platiné.

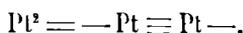
(Pt²)_{vi}. On a alors ce que l'on a appelé des combinaisons *diplatiniques*, dont les principaux types seraient :



Dans certains cas le groupe Pt² fonctionnerait comme étant bivalent. Ainsi dans



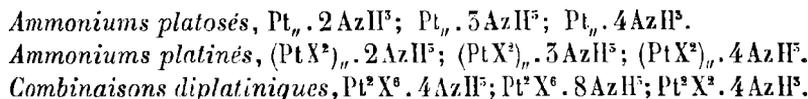
où



Ces formules sont ingénieusement construites pour rendre compte de la structure des composés ammonioplatinés, d'après les principes de l'atomicité des éléments et des liens atomiques ; mais il nous est difficile d'admettre qu'elles représentent l'état réel des molécules.

Nous ne les donnons donc pas comme un article de foi, mais plutôt comme un procédé artificiel de classification fondé sur quelques vérités indiscutables.

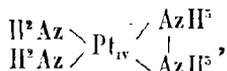
En nous mettant en dehors de toute théorie, nous voyons que les ammoniums composés platinés se rapportent aux types suivants :



Les ammoniums platosés et platinés fonctionnent comme radicaux électropositifs et s'unissent, pour former des sels, à deux unités chimiques électronégatives [Cl², Br², (AzO³)², SO⁴, etc.].

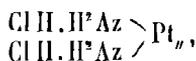
CONDITIONS DE FORMATION DES COMBINAISONS AMMONIOPLATINIQUES. — 1° *Combinaisons platosammoniaées*. — Le point de départ est le bichlorure de platine PtCl². L'action ultime de l'ammoniaque sur le chlorure platineux conduit au composé PtCl² · 4AzH² (1^{er} chlorure de Reiset), qui se comporte comme le dichlorure d'un ammonium composé (Pt_n · 4AzH²) ou le chlorhydrate d'une diammine $\left[(Pt2AzH^2) \left\langle \begin{array}{l} AzH^2 \\ AzH^2 \end{array} \right. \right]$, dans lequel on peut remplacer par double décomposition Cl² par des quantités équivalentes d'autres éléments électronégatifs ou par des radicaux électronégatifs, tels que AzO³, SO⁴, OH, pour obtenir un bromure, un iodure, un azotate, un sulfate, un hydrate (base libre). La possibilité d'existence d'une semblable diammine s'explique naturellement par

la formule de structure



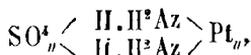
diammine dont le chlorhydrate serait $\begin{array}{c} \text{ClH} \cdot \text{H}^2\text{Az} \searrow \\ \text{ClH} \cdot \text{H}^2\text{Az} \searrow \end{array} \text{Pt}_{\text{iv}} \begin{array}{c} / \text{AzH}^5 \\ / \text{AzH}^5 \end{array}$.

Ce sel, chauffé entre 220° et 270°, perd 2 molécules d'ammoniaque et se change en un autre chlorure (2^e chlorure de Reiset), que l'on peut représenter par la formule

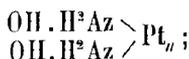


chlorure auquel correspondent également un dibromure, un diiodure, un diazotate, un sulfate, un hydrate formés par doubles décompositions.

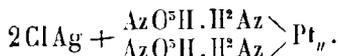
Ainsi, le sulfate



traité par l'hydrate de baryte $\text{Ba}_n(\text{OH})^2$, donne $\text{SO}_n^4 \cdot \text{Ba}_n$ et



de même le chlorure avec l'azotate d'argent fournit



On voit d'après cela que la théorie du diammonium n'est pas indispensable pour expliquer la structure d'une combinaison telle que $\text{PtCl}^2 \cdot 4\text{AzH}^5$. Rien ne s'oppose à l'idée que dans un semblable composé le platine fonctionne par ses quatre atomicités.

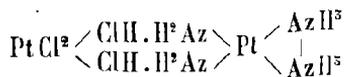
Les sels du type $\begin{array}{c} \text{XH} \cdot \text{H}^2\text{Az} \searrow \\ \text{XH} \cdot \text{H}^2\text{Az} \searrow \end{array} \text{Pt}_n$ sont susceptibles de s'unir à nouveau à 2 molécules d'ammoniaque, en reproduisant les sels correspondants

du type $\begin{array}{c} \text{XH} \cdot \text{H}^2\text{Az} \searrow \\ \text{XH} \cdot \text{H}^2\text{Az} \searrow \end{array} \text{Pt}_{\text{iv}} \begin{array}{c} / \text{AzH}^5 \\ / \text{AzH}^5 \end{array}$.

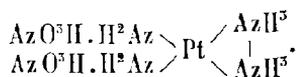
Le chlorure $\begin{array}{c} \text{ClH} \cdot \text{H}^2\text{Az} \searrow \\ \text{ClH} \cdot \text{H}^2\text{Az} \searrow \end{array} \text{Pt}_{\text{iv}} \begin{array}{c} / \text{AzH}^5 \\ / \text{AzH}^5 \end{array}$ s'unit à 1 molécule de chlorure platineux PtCl^2 pour former un chloroplatinite, de couleur verte, insoluble dans l'eau, connu sous le nom de *sel vert de Magnus*. C'est le premier terme connu des composés ammonioplatiniques; il se forme,

en effet, en premier lieu lorsqu'on fait réagir l'ammoniaque caustique sur le chlorure platineux et ce n'est que par une action prolongée que l'on arrive au type $\text{PtCl}^2 \cdot 4\text{AzH}^3$.

La constitution du sel vert de Magnus envisagé comme un chloroplatinite



est établie par ce fait que, sous l'influence de l'azotate d'argent, il se scinde en chloroplatinite d'argent $\text{PtCl}^2 \begin{array}{l} \langle \text{ClAg} \\ \langle \text{ClAg} \end{array}$ et en azotate



Une solution chlorhydrique de chlorure platineux, additionnée d'un excès d'ammoniaque, dépose au bout de quelque temps du sel vert de Magnus. On peut aussi, pour le préparer, ajouter de l'ammoniaque en excès à une solution de perchlorure de platine bouillant, préalablement traitée par l'acide sulfureux. On comprend que les premières portions formées du composé $\text{PtCl}^2 \cdot 4\text{AzH}^3$ rencontrant du chlorure platineux non encore modifié se combinent à lui pour donner le chloroplatinite.

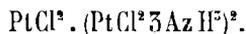
Le sel vert bouilli avec de l'ammoniaque caustique se dissout entièrement, en donnant le sel $\text{PtCl}^2 \cdot 4\text{AzH}^3$.

Le chlorure de platosammonium qui prend naissance par élimination de 2AzH^3 , sous l'influence de la chaleur, aux dépens de $\text{PtCl}^2 \cdot 4\text{AzH}^3$, peut aussi se former par ébullition d'une solution chlorhydrique de chlorure platineux avec un excès de carbonate d'ammoniaque ou par ébullition du sel vert de Magnus avec du sulfate ou de l'azotate d'ammoniaque. Le sel vert de Magnus se dissout à chaud dans les solutions de sulfate ou d'azotate d'ammoniaque et se transforme peu à peu, par l'ébullition, en son isomère jaune, qui cristallise par le refroidissement de sa solution bouillante filtrée.

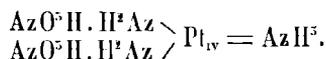
Un autre procédé de préparation du chlorure de platosammonium consiste à précipiter par le carbonate de soude une solution de chlorure platinique décolorée par l'acide sulfureux. Le précipité est redissous dans l'acide chlorhydrique et la liqueur est additionnée d'un excès d'ammoniaque. Il se sépare un mélange de chlorure de platosammonium $\text{PtCl}^2 \cdot 2\text{AzH}^3$ et de chlorure de platodiammonium $\text{PtCl}^2 \cdot 4\text{AzH}^3$. Le mélange est redissous dans l'acide chlorhydrique bouillant; par refroidissement le chlorure de platosammonium se sépare et cristallise seul.

Dans l'action de l'ammoniaque caustique sur le chlorure platineux il

se forme toujours une petite quantité d'un sel brun, peu soluble dans l'eau froide, cristallisable en lamelles carrées, brunes, par refroidissement de ses solutions bouillantes. Ce sel, connu sous le nom de *sel brun de Peyrone*, se comporte comme le chloroplatinite du chlorure $\text{PtCl}^2 \cdot 3\text{AzH}^3$:



En effet, l'azotate d'argent le scinde en chloroplatinite d'argent, chlorure d'argent et azotate $\text{Pt}(\text{AzO}^3)^2 \cdot 3\text{AzH}^3$, que l'on peut écrire sous la forme



Au radical $\text{Pt} \cdot 3\text{AzH}^3$ correspond une série de combinaisons salines, $\text{X}^2\text{Pt} \cdot 3\text{AzH}^3$, obtenues par doubles décompositions.

Enfin, en faisant réagir à froid l'ammoniaque en excès sur une solution chlorhydrique de chlorure platineux, on obtient un composé du type $\text{PtCl}^2 \cdot 2\text{AzH}^3$, isomère avec le chlorure de platosammonium, mais qui s'en distingue par une plus grande solubilité¹. Au bout de 24 heures, on sépare par filtration le résidu jaune-verdâtre. Celui-ci est traité par l'eau bouillante; la solution abandonne par refroidissement des prismes jaunes.

Pour expliquer l'isomérisie de ce sel avec le chlorure platosammonique, on lui a donné, sans raisons suffisantes, une constitution représentée par la formule $\text{ClPt}_{\text{iv}} \cdot (\text{AzH}^3 \cdot \text{AzH}^3) \cdot \text{Cl}$ (chlorure de platososémidiammonium).

Sans chercher une nouvelle hypothèse pour expliquer cette isomérisie, nous distinguerons ces deux chlorures et leurs dérivés par les lettres α et β .

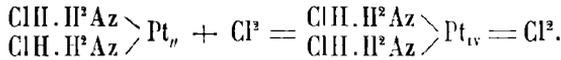
Il résulte de ce que nous venons de voir que l'on connaît quatre composés distincts dans lesquels le platine, le chlore et l'ammoniaque se trouvent dans les rapports de la formule $\text{PtCl}^2(\text{AzH}^3)^2$: les chlorures de platosammonium α et β , le sel vert de Magnus $\text{Pt}^2\text{Cl}^4(\text{AzH}^3)^4$ et le sel brun de Peyrone $\text{Pt}^3\text{Cl}^6(\text{AzH}^3)^6$. Dans le sel vert la moitié du platine et du chlore se trouve à l'état de chlorure platineux; dans le sel brun $1/3$ du platine et du chlore est dans le même cas.

2° COMBINAISONS PLATINAMMONIÉES. — Les chlorures de platosammonium α et β fixent directement 2 atomes de chlore et se convertissent en chlorures de platinammonium α et β , qui servent de point de départ

1. Le chlorure de platosammonium se dissout dans 4472 parties d'eau à 0° et dans 50 parties d'eau bouillante.

Le chlorure isomère est soluble dans 387 parties d'eau froide et dans 20 parties d'eau bouillante.

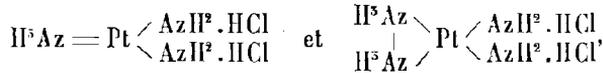
pour la préparation de deux séries de sels obtenus par substitution de X² à Cl². On a



La cause de la formation de ces deux nouveaux chlorures est facile à saisir : le platine, d'abord bivalent, y fonctionne comme élément tétravalent.

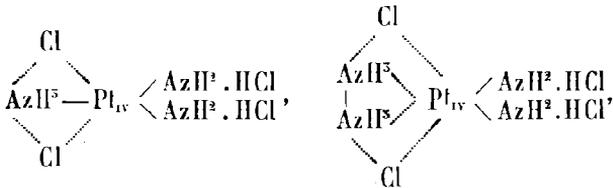
La cause inconnue qui produit l'isomérisie des deux chlorures de platinoammonium α et β subsiste dans les deux chlorures de platinoammonium α et β .

Les combinaisons platosées des types $\text{PtCl}^2 \cdot 3\text{AzH}^5$ et $\text{PtCl}^2 \cdot 4\text{AzH}^5$, que nous avons représentées par les formules



sont également susceptibles de fixer deux nouvelles unités chimiques électronégatives [Cl², Br²,...] lorsqu'on traite ces combinaisons platosées par du chlore, du brome, ou par l'eau régale. On passe ainsi aux types platinés correspondants : $\text{PtCl}^4 \cdot 3\text{AzH}^5$, $\text{PtCl}^4 \cdot 4\text{AzH}^5$.

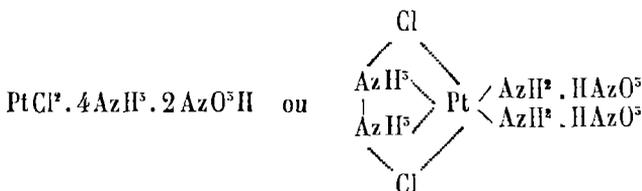
Il est facile de rendre compte de la formation de ces nouveaux types sans faire intervenir l'idée de diammonium ; il suffit de supposer que les deux nouveaux atomes de chlore partagent leur atomicité entre le platine et le ou les deux groupes AzH⁵ qui y sont déjà fixés, comme le montrent les deux formules suivantes :



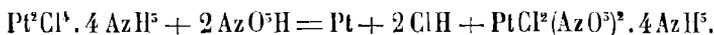
dans lesquelles les liaisons pointillées représentent des demi-atomicités.

Ce qui justifie cette manière de voir, c'est que dans ces chlorures deux des 4 atomes de chlore sont fixés autrement que les deux autres et se prêtent moins aisément aux substitutions par double décomposition. Ainsi dans le sel de Gros, $\text{PtCl}^4 \cdot 4\text{AzH}^5$, l'azotate d'argent ne précipite à froid que 2 atomes de chlore ; les autres ne sont précipités qu'à la suite d'une ébullition prolongée.

L'azotate chloré



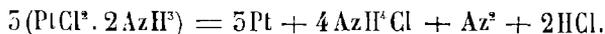
se forme aussi lorsqu'on traite le sel vert de Magnus par l'acide azotique concentré et bouillant. Le sel vert finit par se convertir en une poudre cristalline jaunâtre; en même temps il se sépare du platine divisé. On a



5° COMBINAISONS DIPLATINAMMONIÉES. — Les diverses combinaisons diplatinées connues ont été obtenues dans des circonstances spéciales à chacune, que nous relaterons dans l'étude particulière de ces corps.

ÉTUDE PARTICULIÈRE DES PRINCIPALES COMBINAISONS AMMONIOPLATINÉES.

1° COMPOSÉS DE PLATOSAMMONIUM α . — Chlorure, $\text{Pt} \begin{array}{l} \text{AzH}^3\text{Cl} \\ \text{AzH}^3\text{Cl} \end{array}$. — Il sert à préparer les autres sels de la série. Se présente sous forme de poudre cristalline ou de lamelles rhomboédriques d'un beau jaune. Soluble dans 4472 parties d'eau à 0° et dans 50 parties d'eau bouillante. A 270° il se décompose en platine, chlorure d'ammonium, azote et acide chlorhydrique :



L'azotate d'argent précipite à froid la totalité du chlore. Le carbonate d'ammoniaque le dissout en le convertissant en chlorure $\text{PtCl}^2 \cdot 4\text{AzH}^3$. Il est un peu soluble dans les acides chlorhydrique et sulfurique étendus.

Azotate, $\text{Pt} \begin{array}{l} \text{AzH}^3 \cdot \text{AzO}^5 \\ \text{AzH}^3 \cdot \text{AzO}^5 \end{array}$. — Sel soluble; cristallise par évaporation de sa solution en croûtes cristallines jaunâtres. On le prépare par double décomposition entre l'azotate d'argent et le chlorure. La solution de cet azotate donne avec un bromure alcalin un précipité cristallin jaune très peu soluble de bromure.

Iodure. — Poudre jaune, soluble dans l'ammoniaque. A été obtenu en faisant bouillir la solution de l'iodure $\text{PtI}^2 \cdot 4\text{AzH}^3$, qui perd de l'ammoniaque et donne $\text{PtI}^2 \cdot 2\text{AzH}^3$.

Sulfate, $\text{Pt} \cdot 2 \text{AzH}^5 \cdot \text{SO}^4 \text{H}^2$. — Sa solution filtrée cristallise difficilement en une masse blanchâtre. Se prépare par double décomposition entre le sulfate d'argent et le chlorure ou l'iodure de platosammonium α .

Hydrate d'oxyde, $\text{Pt} \cdot 2 \text{AzH}^5 \cdot (\text{OH})^2$. — Masse cristalline, très soluble dans l'eau, à réaction fortement alcaline et attirant l'acide carbonique. On l'obtient en décomposant le sulfate par l'hydrate de baryte.

Oxyde. — Sous le nom d'oxyde de platosammonium, M. Reiset a décrit un composé de formule $\text{Pt} 2 (\text{AzH}^5) \text{O}$, que l'on obtient sous la forme d'une masse grise en chauffant à 110° l'hydrate $\text{Pt} \cdot 4 \text{AzH}^5 (\text{OH})^2$; celui-ci perd 2AzH^5 et $\text{H}^2 \text{O}$. A 200° il se décompose, en laissant un azoture de platine $\text{Pt}^3 \text{Az}^2$.

2° COMPOSÉS DE PLATOSAMMONIUM β (composés de platosémidiammonium de Clève et Blomstrand). — Ces composés sont isomères des précédents.

Chlorure, $\text{Pt} 2 (\text{AzH}^5) \text{Cl}^2 \beta$. — D'après Peyrone, l'isomère β se forme toujours par addition directe de l'ammoniaque au chlorure platineux, tandis que l'isomère α résulte d'une soustraction d'ammoniaque au sel $\text{Pt} 4 (\text{AzH}^5) \text{Cl}^2$. Il se distingue du sel α par la forme cristalline et la solubilité dans l'eau, qui est notablement plus grande (il se dissout dans 367 parties d'eau froide et 20 parties d'eau bouillante). Comme le sel α , il réagit sur l'azotate d'argent en perdant tout son chlore et en donnant un azotate $\text{Pt} 2 \text{AzH}^5 (\text{AzO}^3)^2$; il se combine directement à l'ammoniaque pour former le sel $\text{Pt} 4 (\text{AzH}^5) \text{Cl}^2$.

Il se présente sous la forme de petits cristaux jaunes.

Azotate. — Cristaux réunis en croûtes blanchâtres, dont la solution donne avec les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique des précipités cristallins de chlorure, bromure et iodure.

Sulfate. — Croûtes cristallines blanchâtres.

3° COMPOSÉS DU TYPE $\text{Pt} 3 (\text{AzH}^5) \cdot \text{X}^2$.

Chlorure. — Écailles nacrées ou aiguilles incolores. Préparé par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'azotate. Sa solution additionnée de chloroplatinite de potassium $\text{PtCl}^2 \cdot 2 \text{ClK}$ laisse déposer des lamelles carrées, brunes (sel brun de Peyrone) $2 [\text{Pt} 3 (\text{AzH}^5) \text{Cl}^2] \cdot \text{PtCl}^2$, qui se forment toujours en petites quantités par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure platineux.

Azotate. — Cristaux mal définis très solubles. Obtenu par l'action de l'azotate d'argent sur le sel brun de Peyrone.

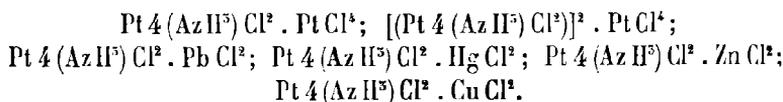
Sulfate, $\text{Pt} 3 \text{AzH}^5 (\text{SO}^4)$. — Croûtes cristallines blanches, solubles dans l'eau.

4° COMPOSÉS DU TYPE $\text{Pt} 4 (\text{AzH}^5) \cdot \text{X}^2$; PREMIERS SELS DE REISET.

Chlorure. — Formé par l'action de l'ammoniaque sur le sel vert de Magnus ou sur les chlorures de platosammonium α et β . Il cristallise par évaporation de sa solution aqueuse en très beaux cristaux jaunes,

solubles, contenant 1 molécule d'eau éliminable à 110°. Il se combine directement au chlorure platineux sous forme de chloroplatinite (sel vert de Magnus), formé aussi comme premier terme de l'action de l'ammoniaque sur le chlorure platineux. Le sel vert de Magnus se présente sous la forme de fines aiguilles insolubles dans l'eau et les dissolvants neutres, qui ne perdent pas d'ammoniaque sous l'influence des acides même bouillants et des alcalis.

Le chlorure $\text{Pt 4 (Az H}^3\text{) Cl}^2$ forme de nombreux sels doubles :

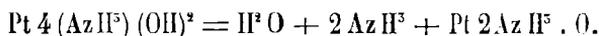


Azotate, $\text{Pt 4 (Az H}^3\text{) (Az O}^5\text{)}^2$. — Aiguilles incolores ou jaunes, déflagrant comme la poudre; peu soluble à froid; obtenu par l'action d'un excès d'acide azotique sur le chlorure.

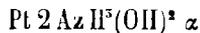
Sulfate, $\text{Pt 4 (Az H}^3\text{) (SO}^4\text{)}_n$. — Octaèdres rectangulaires transparents; très peu soluble à froid, soluble dans 50 à 60 parties d'eau bouillante. Pour le préparer, on décompose le chlorure par le sulfate d'argent ou par l'acide sulfurique et on filtre à chaud.

Hydrate. — Le sulfate dissous à chaud et décomposé par une dose équivalente d'hydrate de baryte donne, après filtration, une liqueur qui, évaporée à l'abri de l'acide carbonique de l'air et additionnée d'alcool, dépose des aiguilles blanches, déliquescentes; très caustique et absorbant l'acide carbonique de l'air. Il est peu soluble dans l'alcool.

À 110° il se boursoufle et perd $\text{H}^2\text{O} + 2 \text{Az H}^3$:



Cet hydrate porte le nom de 1^{re} base de Reiset; l'hydrate



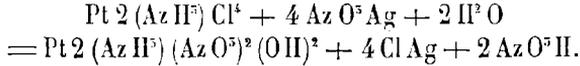
constitue la 2^e base de Reiset.

5° COMBINAISONS DE PLATINAMMONIUM α ; SELS DE GERHARDT $\text{Pt 2 (Az H}^3\text{) X}^4$.

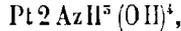
Chlorure. — Poudre cristalline formée d'octaèdres quadratiques, de couleur jaune-citron, soluble dans 700 parties d'eau froide et dans $3\frac{1}{4}$ parties d'eau bouillante. Pour le préparer, on fait réagir le chlore sur le chlorure de platosammonium α en suspension dans l'eau bouillante. Ce sel est anhydre, indécomposable à 200°. L'acide azotique et l'acide sulfurique ne l'attaquent pas. L'ammoniaque bouillante le dissout en donnant le chlorure $\text{Pt 4 (Az H}^3\text{) Cl}^4$.

Azotate basique, $\text{Pt 2 Az H}^3\text{(Az O}^5\text{)}^2\text{(OH)}^2 \cdot 2 \text{H}^2\text{O}$. — Poudre jaunâtre

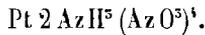
formée d'écaillés hexagonales, très peu solubles à froid; on le prépare par double décomposition entre le chlorure $\text{Pt } 2 (\text{Az H}^5) \text{ Cl}^4$ et l'azotate d'argent :



Les alcalis précipitent ses solutions sous forme d'hydrate,



qui, traité par l'acide azotique, se convertit en azotate neutre :



L'azotate neutre cristallise par évaporation en prismes définis solubles sans décomposition dans l'eau bouillante.

Hydrate, $\text{Pt } 2 \text{ Az H}^5 (\text{OH})^4$. — Cristaux brillants, à peine solubles dans l'eau bouillante, solubles dans les acides étendus, qui se séparent par addition d'ammoniaque en excès au nitrate.

Sulfate. — Le sel neutre constitue une masse jaunâtre qui se dissout dans l'eau en se transformant en sel basique :



6° COMBINAISONS DE PLATINAMMONIUM β ; SELS DE BLOMSTRAND ET DE CLÈVE. — Ces combinaisons, isomères des précédentes, se forment aux dépens de combinaisons de platosammonium β comme les sels de Gerhardt se forment aux dépens des combinaisons de platosammonium α .

Chlorure. — Il se forme par l'action du chlore sur le chlorure de platosammonium β . Lamelles rhombiques hexagonales, jaunes et anhydres, solubles dans 500 parties d'eau froide et dans 65 parties d'eau bouillante; il n'est pas décomposé par l'acide sulfurique concentré.

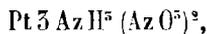
Azotate. — La solution du chlorure traitée par l'azotate d'argent donne, après séparation du chlorure d'argent et addition d'alcool, un précipité amorphe jaune, dont la composition paraît répondre à la formule $\text{Pt } 2 \text{ Az H}^5 \cdot \text{Az O}^3 \cdot (\text{OH})^3$. On ne connaît pas l'azotate neutre.

Sulfate basique, $\text{Pt } 2 \text{ Az H}^5 \cdot \text{SO}^4 \cdot (\text{OH})^2$. — Masse visqueuse jaune, obtenue par double décomposition.

7° COMBINAISONS DU TYPE $\text{Pt } 3 \text{ Az H}^5 \cdot \text{X}^4$.

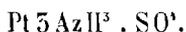
Chlorure, $\text{Pt } 3 \text{ Az H}^5 \cdot \text{Cl}^4$. — Écaillés rhombiques ou hexagonales, qui prennent naissance par l'action de l'eau régale sur le chlorure $\text{Pt } 3 (\text{Az H}^5) \text{ Cl}^3$.

Azotate bibromé. — En ajoutant du brome à l'azotate



on obtient le composé $\text{Pt } 3 \text{ Az H}^5 (\text{Az O}^5)^3 \text{ Br}^2$, sous la forme de croûtes jaunes solubles. Ce sel bouilli avec de l'azotate d'argent se transforme en bromure d'argent et en azotate basique $\text{Pt } 5 \text{ Az H}^5 (\text{Az O}^5)^2 \cdot (\text{OH})^2$, qui cristallise, après concentration du liquide filtré, en cristaux blancs microscopiques.

Sulfate bibromé. — Formé par addition de brome au sulfate



$\text{Pt } 3 \text{ Az H}^5 \cdot \text{SO}^4 \cdot \text{Br}^2$ forme des croûtes d'un beau jaune.

8° COMPOSÉS DU TYPE $\text{Pt } 4 \text{ Az H}^5 \cdot \text{X}^4$; SELS DE GROS, DE RAËWSKY, DE CLÈVE.

Chlorure, $\text{Pt } 4 \text{ Az H}^5 \cdot \text{Cl}^4$, *chlorure de Gros*. — Se forme par l'action du chlore sur une solution de $\text{Pt } 4 \text{ Az H}^5 \cdot \text{Cl}^2$; par l'action d'un excès d'ammoniaque sur le chlorure $\text{Pt } 2 \text{ Az H}^5 \cdot \text{Cl}^4$; par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'azotate $\text{Pt } 4 \text{ Az H}^5 \cdot \text{Cl}^2 (\text{Az O}^5)^2$.

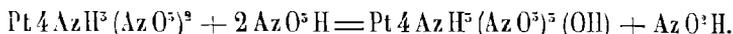
Poudre cristalline blanche, ou octaèdres réguliers, transparents et jaunâtres. Insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante.

L'azotate d'argent ne précipite à froid que la moitié du chlore, en donnant $\text{Pt } 4 \text{ Az H}^5 \cdot \text{Cl}^2 (\text{Az O}^5)^2$, et la seconde moitié par ébullition prolongée; l'acide azotique convertit également le chlorure en azotate chloré.

En traitant le chlorure $\text{Pt } 4 (\text{Az H}^5) \text{Cl}^4$ par le brome, on obtient un chlorobromure $\text{Pt } 4 (\text{Az H}^5) \text{Cl}^2 \text{Br}^2$.

Azotates. — On n'a pas préparé l'azotate normal $\text{Pt } 4 \text{ Az H}^5 (\text{Az O}^5)^4$.

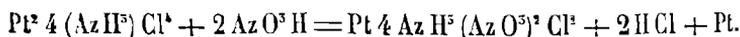
Par l'action de l'acide azotique sur l'azotate $\text{Pt } 4 \text{ Az H}^5 (\text{Az O}^5)^3$, on forme un azotate basique $\text{Pt } 4 \text{ Az H}^5 \cdot (\text{Az O}^5)^5 (\text{OH})$:



Poudre cristalline blanche, très peu soluble. L'ammoniaque le convertit en un autre azotate basique $\text{Pt } 4 \text{ Az H}^5 (\text{Az O}^5)^4 (\text{OH})^2$, qui se présente sous la forme d'une poudre blanche, devenant bleue sous l'influence de l'acide sulfurique, détonant par la chaleur et que l'acide chlorhydrique transforme en chlorure $\text{Pt } 4 (\text{Az H}^5) \text{Cl}^4$.

Azotates chlorés. — On connaît quatre azotates chlorés :

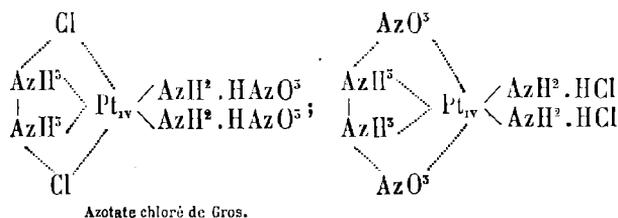
1° L'azotate de Gros, $\text{Pt } 4 \text{ Az H}^5 (\text{Az O}^5)^3 \text{Cl}^2$, se forme par l'action de l'acide azotique concentré et chaud sur le sel vert de Magnus, qui se transforme en une poudre cristalline, en même temps qu'il se sépare du platine :



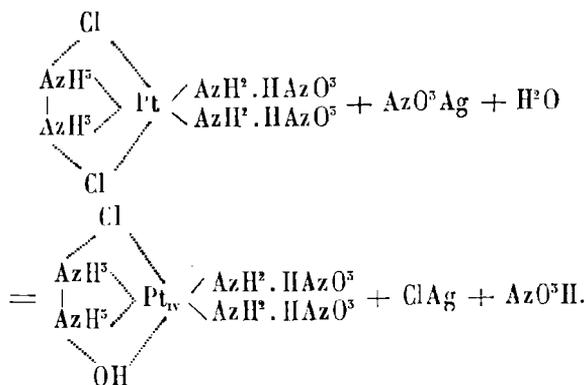
Prismes brillants aplatis, incolores ou jaune pâle. L'azotate d'argent n'en sépare pas le chlore à froid.

2° On connaît un isomère de l'azotate chloré de Gros s'en distinguant par une réaction très nette. Les deux atomes de chlore résistent à la double décomposition par l'azotate d'argent. Il prend naissance sous la forme d'une poudre cristalline blanche par l'action de l'acide chlorhydrique sur une solution bouillante d'azotate basique.

Les deux formules suivantes rendent compte de l'isomérisie :



3° L'azotate chloré de Gros, bouilli pendant longtemps avec de l'azotate d'argent, perd 1 atome de chlore, qui se trouve remplacé par OH. On a

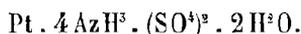


Ce nouveau sel se présente sous la forme de cristaux microscopiques blancs, peu solubles dans l'eau.

En ajoutant de l'acide azotique à la solution de ce sel on obtient

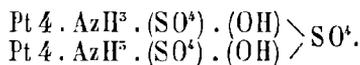
4° L'azotate chloré Pt. 4 AzH^v. (AzO^v)³Cl, sous la forme de précipité cristallin blanc.

Sulfates. — L'azotate basique traité par l'acide sulfurique se convertit en une poudre amorphe, blanche, de sulfate



Par l'action de l'acide sulfurique sur l'azotate chloré de Gros ou sur

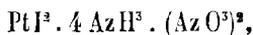
le chlorure de Gros [Pt 4 (AzH³) Cl⁴] on obtient le sulfate chloré sous la forme de fines aiguilles transparentes, peu solubles à froid. Le chlorure de baryum n'en sépare l'acide sulfurique qu'après addition d'un acide. On obtient de même le sulfate bromé. Celui-ci, précipité à chaud par le sulfate d'argent, fournit un sulfate basique qui cristallise en prismes aplatis, incolores, dont la composition est représentée par la formule



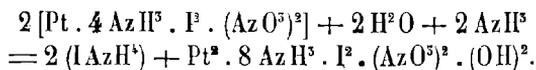
On a encore fait connaître un grand nombre d'autres combinaisons complexes, se rattachant au groupe $\equiv \text{Pt}_{iv} \cdot 4 \text{AzH}^3$; nous ne les décrivons pas ici, nous contentant de renvoyer au mémoire original de Clève¹. Les exemples que nous avons donnés établissent suffisamment combien le double rôle joué dans ces composés par les éléments ou groupes radicaux électronégatifs permet d'en augmenter le nombre.

9° COMPOSÉS DU TYPE Pt² . 4 AzH³ . X⁴. — Ce type n'est représenté que par un iodure Pt² . 4 AzH³ . I⁴. Pour l'obtenir, Clève traite l'iodure Pt . 2 AzH³ . I⁴ (formé par l'action de la teinture d'iode sur l'iodure Pt . 2 AzH³ . I²) par la potasse bouillante et traite ensuite la poudre jaune qui résulte de ce traitement par l'acide iodhydrique, qui le convertit en une poudre noire amorphe, offrant la composition indiquée plus haut.

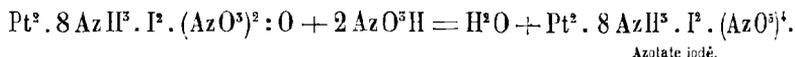
10° COMPOSÉS DU TYPE Pt² . 8 AzH³ . X⁶. — L'azotate iodé



préparé par l'action de l'iode sur l'azotate Pt . 4 AzH³ . (AzO³)², étant traité par l'ammoniaque, fournit des aiguilles microscopiques jaunes, contenant Pt² . 8 AzH³ . I² . (AzO³)² : O, que l'on peut envisager comme l'anhydride du sel basique Pt² . 8 AzH³ . I² . (AzO³)² . (OH)² formé d'après l'équation



L'acide azotique convertit ce produit en une poudre orangée, cristallisable de sa solution bouillante en petits prismes; on a



Azotate iodé.

L'azotate oxyiodé Pt² . 8 AzH³ . I² . (AzO³) : O bouilli avec une solution

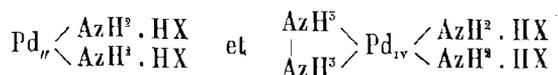
1. *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. VII, p. 19, et t. XV, p. 162.

de nitrate d'argent fournit l'azotate basique $Pt^3 \cdot 8 AzH^5 \cdot (AzO^3)^4 \cdot (OH)^2$, poudre cristalline blanche, peu soluble dans l'eau froide et détonant violemment sous l'influence de la chaleur. L'acide azotique convertit l'azotate basique en azotate neutre, $Pt^2 \cdot 8 AzH^5 \cdot (AzO^3)^6$, que l'eau dédouble de nouveau en acide azotique et en azotate basique.

L'azotate iodé est converti par l'iodure de potassium en iodure $Pt^2 \cdot 8 AzH^5 \cdot I^6$, poudre noire insoluble ⁴.

II. COMPOSÉS AMMONIACAUX DU PALLADIUM.

Ces composés se rattachent aux sels palladeux et forment deux séries, représentées par les types $Pd_{II} \cdot 2 AzH^5 \cdot X^2$ et $Pd_{IV} \cdot 4 AzH^5 \cdot X^2$, qui correspondent aux deux principaux types des composés de platosammonium. Leur constitution peut être envisagée de la même manière :



Comme pour les composés de platosammonium, on connaît deux modifications de sels $Pd \begin{array}{l} \langle AzH^5 \cdot HCl \\ \langle AzH^5 \cdot HCl \end{array}$; l'une est rouge et l'autre jaune.

Le chlorure rouge se forme lorsqu'on verse un léger excès d'ammoniaque dans une solution moyennement concentrée de chlorure de palladium $PdCl^2$. Le précipité rouge qui prend naissance, une fois séché à la température ordinaire, peut être chauffé à 180° sans qu'il subisse d'altération, mais il devient jaune si on le chauffe à 400° avant la dessiccation. La modification jaune prend aussi naissance lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution ammoniacale du sel rouge; elle se sépare alors en fines aiguilles jaunes et brillantes, très peu solubles dans l'acide chlorhydrique.

L'iodure palladeux PdI^2 se dissout dans l'ammoniaque avec dégagement de chaleur; les acides séparent de cette solution une poudre orange, qui se transforme à chaud en une masse cristalline rouge d'iodure de palladammonium $Pd \cdot 2 AzH^5 \cdot I^2$. Le sulfate $Pd \cdot 2 AzH^5 \cdot SO^4$ et l'azotate $Pd \cdot 2 AzH^5 \cdot (AzO^3)^2$ cristallisent en octaèdres orangés et se préparent au moyen du chlorure, par double décomposition avec le sulfate ou l'azotate d'argent.

Au moyen du sulfate et de l'hydrate barytique ou du chlorure et de l'oxyde d'argent humide, on isole l'hydrate $Pd \cdot 2 AzH^5 \cdot (OH)^2$, qui cristallise par évaporation de sa solution dans le vide en une masse très soluble et fortement alcaline.

1. Pour les autres combinaisons diplatini-ammoniiées, voir le mémoire de M. Clève, *Bulletin de la Soc. Chim. de Paris*, t. XV, p. 168.

Le chlorure $\text{Pd} . 4 \text{AzH}^3 . \text{Cl}^2$ résulte de l'addition de l'ammoniaque au chlorure $\text{Pd} . 2 \text{AzH}^3 . \text{Cl}^2$. Il suffit de dissoudre ce dernier dans l'ammoniaque caustique et d'évaporer le liquide à cristallisation pour obtenir de grands prismes clinorhombiques, incolores et très solubles, offrant la composition indiquée ci-dessus. A 200° ce sel perd 2AzH^3 et se transforme en sel $\text{Pd} . 2 \text{AzH}^3 . \text{Cl}^2$.

Le sulfate tétrammoniacal $\text{Pd} . 4 \text{AzH}^3 . \text{SO}^4$ se forme par ébullition d'une solution de sulfate palladeux PdSO^4 dans un excès d'ammoniaque. Ce sulfate décomposé par la baryte hydratée se convertit en hydrate $\text{Pd} . 4 \text{AzH}^3 (\text{OH})^2$. Par concentration du liquide filtré, on obtient une masse cristalline, très soluble, fortement alcaline, qui précipite beaucoup de solutions métalliques. Cette base se décompose à 100° avec une légère explosion.

Le sulfate cristallise en petits prismes incolores $\text{Pd} . 4 \text{AzH}^3 . \text{SO}^4 . \text{H}^2\text{O}$.

III. COMPOSÉS AMMONIACAUX DE L'IRIDIUM.

Le bichlorure d'iridium, qui n'est pas connu à l'état libre, se trouve représenté par les types $\text{Ir} . 2 \text{AzH}^3 . \text{Cl}^2$ et $\text{Ir} . 4 \text{AzH}^3 . \text{Cl}^2$.

Pour préparer le premier chlorure, on décompose partiellement le tétrachlorure IrCl^4 en le chauffant doucement jusqu'à ce qu'il reste un résidu brun; celui-ci est dissous dans un excès de carbonate d'ammoniaque, puis la liqueur est saturée par un léger excès d'acide chlorhydrique, qui provoque la séparation d'un précipité jaune, grenu, insoluble dans l'eau.

Le chlorure $\text{Ir} . 2 \text{AzH}^3 . \text{Cl}^2$ ainsi formé, étant chauffé avec de l'acide sulfurique étendu et la liqueur étant concentrée, il se dépose de grandes lames, jaune-orangé, du sulfate $\text{Ir} . 2 \text{AzH}^3 . \text{SO}^4$.

Le chlorure $\text{Ir} . 2 \text{AzH}^3 . \text{Cl}^2$ maintenu en ébullition avec un excès d'ammoniaque donne un précipité blanc du chlorure tétrammonié $\text{Ir} . 4 \text{AzH}^3 . \text{Cl}^2$, que l'acide sulfurique étendu convertit en sulfate $\text{Ir} . 4 \text{AzH}^3 . \text{SO}^4$, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud et cristallisant en prismes rhomboïdaux. Avec l'acide azotique, ce même chlorure $\text{Ir} . 4 \text{AzH}^3 . \text{Cl}^2$ fournit l'azotate $\text{Ir} . 4 \text{AzH}^3 (\text{AzO}^3)^2$, soluble dans l'eau froide et cristallisant en aiguilles jaunes.

Au sesquichlorure d'iridium Ir^3Cl^6 correspondent des dérivés ammoniés du type de ceux que l'on obtient avec l'ammoniaque et le sesquichlorure de cobalt (sels purpuréo et roséocobaltiques). La principale de ces combinaisons, le chlorure $\text{Ir}^2 . 10 \text{AzH}^3 . \text{Cl}^6$, prend naissance dans des conditions analogues. On mélange une solution du chloriridite d'ammonium $\text{Ir}^2\text{Cl}^6 . 6(\text{AzH}^4\text{Cl})$ avec un excès d'ammoniaque et on abandonne le mélange dans des flacons remplis et bien bouchés placés dans

un endroit chaud. Au bout de quelques semaines, on neutralise par l'acide chlorhydrique. Le dépôt est lavé avec un peu d'eau froide pour dissoudre le sel ammoniac; il reste une poudre cristalline couleur de chair, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. Le chlorure $\text{Ir}^3 \cdot 10 \text{AzH}^5 \cdot \text{Cl}^6$ traité par l'oxyde d'argent humide donne une solution rose, alcaline, attirant l'acide carbonique de l'air et susceptible de se combiner à divers acides pour donner les sels correspondants. La base a pour formule $\text{Ir}^3 \cdot 10 \text{AzH}^5 (\text{OH})^6$; l'azotate est $\text{Ir}^3 \cdot 10 \text{AzH}^5 (\text{AzO}^5)^6$. Les sels de cette base sont solubles, de couleur chair et cristallisables. Au tétrachlorure d'iridium IrCl^4 correspondent des composés ammoniés analogues aux composés platino-ammoniés de Gros. Tels sont le chloronitrate $\text{Ir} \cdot 4 \text{AzH}^5 \cdot \text{Cl}^2 (\text{AzO}^5)^2$, obtenu en chauffant le chlorure avec de l'acide nitrique concentré; il cristallise en lamelles brillantes jaunes. L'acide chlorhydrique ajouté à sa solution en précipite le chlorure $\text{Ir} \cdot 4 \text{AzH}^5 \cdot \text{Cl}^4$, sel peu soluble à froid, se séparant de sa solution chaude en cristaux violets. L'azotate d'argent ne précipite que la moitié du chlore de ce tétrachlorure.

Le chlorazotate chauffé avec de l'acide sulfurique étendu fournit un chlorosulfate $\text{Ir} \cdot 4 \text{AzH}^5 \cdot \text{SO}^4 \cdot \text{Cl}^2$, qui cristallise en fines aiguilles verdâtres.

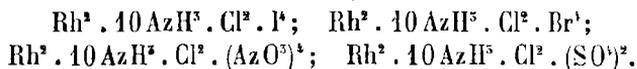
IV. COMPOSÉS AMMONIACAUX DU RHODIUM.

Les combinaisons ammoniacales du rhodium se rapportent toutes au sesquichlorure $\text{Rh}^3 \text{Cl}^6$, qui est du reste le seul chlorure connu avec certitude. Leurs types de formules rappellent celles des composés cobaltiques.

Un excès d'ammoniaque ajouté à une solution de sesquichlorure de rhodium fait d'abord virer la nuance du rouge au jaune pâle; il se précipite ensuite beaucoup d'hydrate de sesquioxyde, qui disparaît peu à peu pendant l'évaporation, en se changeant en une poudre cristalline jaune clair, qui, lavée pour éliminer le sel ammoniac, constitue le chlorure $\text{Rh}^2 \cdot 10 \text{AzH}^5 \cdot \text{Cl}^6$. Ce sel est isomorphe avec le chlorure purpurécobaltique; il se sépare de sa solution ammoniacale en petits prismes rhomboïdaux droits, jaunes et transparents. Il est soluble dans 180 parties d'eau froide, insoluble dans l'alcool, soluble sans altération dans la potasse et l'ammoniaque. Chauffé à 190° , il se détruit en laissant un résidu de métal.

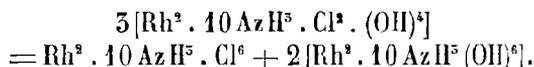
Broyé avec de l'oxyde d'argent humide, il perd les $\frac{2}{3}$ de son chlore et se convertit en une base $\text{Rh}^2 \cdot 10 \text{AzH}^5 \cdot \text{Cl}^2 \cdot (\text{OH})^4$, soluble en jaune dans l'eau, très alcaline, susceptible de précipiter un grand nombre de sels métalliques. Cet hydrate se combine à divers acides et donne les

sels du type $\text{Rh}^2 \cdot 10 \text{AzH}^3 \cdot \text{Cl}^2 \cdot \text{X}^4$, tels que

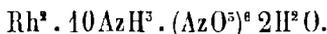


Ces sels sont jaunes et cristallisables.

De même qu'aux sels purpurécobaltiques correspondent les combinaisons rosécobaltiques, le sesquichlorure de rhodium peut fournir un composé décammonié de la formule $\text{Rh}^2 \cdot 10 \text{AzH}^3 \cdot \text{Cl}^6 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. Il se forme lorsque, au lieu d'abandonner à elle-même, à une douce température, la dissolution ammoniacale de sesquichlorure, on la fait bouillir. Il se sépare à l'état de prismes orthorhombiques jaunes, indécomposables par la potasse et que l'oxyde d'argent humide convertit en hydrate $\text{Rh}^2 \cdot 10 \text{AzH}^3 \cdot (\text{OH})^4$. Ce même hydrate résulte du dédoublement spontané qu'éprouve à la longue l'hydrate chloré $\text{Rh}^2 \cdot 10 \text{AzH}^3 \cdot \text{Cl}^2 \cdot (\text{OH})^4$ produit par l'action de l'oxyde d'argent sur le chlorure purpurécobaltique :

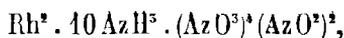


L'hydrate rosécobaltique jouit de propriétés alcalines très marquées et donne avec les acides des sels bien définis et cristallisables, tels que le sulfate $\text{Rh}^2 \cdot 10 \text{AzH}^3 \cdot (\text{SO}^4)^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, l'azotate

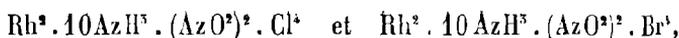


Ils renferment tous 2 molécules d'eau de constitution.

On connaît également des sels nitrés qui offrent le type des combinaisons xanthocobaltiques, tels que l'azotate



obtenu par l'action de l'azotite de sodium, puis de l'acide azotique sur une solution du chlorure $\text{Rh}^2 \cdot 10 \text{AzH}^3 \cdot \text{Cl}^6$ dans la soude. Ce nitrate, qui cristallise en octaèdres incolores, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante, est précipité de ses solutions sous forme de chlorure ou de bromure,



en poudre cristalline blanc-jaunâtre. Par l'action de l'oxyde d'argent humide, le chlorure est converti en hydrate $\text{Rh}^2 \cdot 10 \text{AzH}^3 \cdot (\text{AzO}^2)^2 \cdot (\text{OH})^4$ jouant le rôle de base puissante.

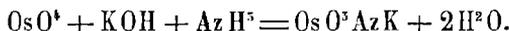
Les combinaisons xanthocobaltiques ont la même composition, Co^2 remplaçant Rh^2 .

V. COMPOSÉS AMMONIACaux DE L'OSMIUM.

L'osmite de potassium $\text{OsO}_5 \cdot \text{K}^2\text{O}$ traité par le sel ammoniac fournit un composé jaune, peu soluble, représentant le chlorure d'un ammonium composé, $\text{OsO}_5 \cdot 4\text{AzH}^3 \cdot \text{Cl}^3$ (osmamide de M. Frémy). Ce chlorure s'unit au perchlorure de platine pour donner un chloroplatinate et peut être converti en sulfate ou en azotate par double décomposition avec le sel d'argent correspondant. L'oxyde d'argent humide le transforme en une base soluble jaune $\text{OsO}_5 \cdot 4\text{AzH}^3 \cdot (\text{OH})^2$.

Les chlorosmiates $\text{OsCl}^4 \cdot 2\text{ClNa}$, ou l'hydrate d'oxyde d'osmium $\text{Os}(\text{OH})^4$, mis en digestion avec un excès d'ammoniaque, fournissent une poudre brun-noir, soluble dans les alcalis et les acides. Cet hydrate basique a pour formule $\text{OsO} \cdot 2\text{AzH}^3 \cdot (\text{OH})^2$.

Sous le nom d'*acide osmiamique* on désigne un acide dont la composition répond à la formule OsO^3AzH et dont le sel de potasse, OsO^5AzK , se forme par l'action de l'ammoniaque sur une solution potassique de peroxyde d'osmium :



Le sel de potassium de l'acide osmiamique se dépose par évaporation en octaèdres quadratiques jaunes, peu solubles dans l'eau et anhydres; il se décompose avec explosion à 180° .

L'acide libre n'est connu qu'en solution et se prépare sous cette forme par l'action de l'acide sulfurique sur le sel barytique; il se détruit pendant la concentration. Suivant M. Joly, sa constitution doit être représentée par la formule $\text{O} = \text{Os} \begin{matrix} \text{AzO} \\ \text{OH} \end{matrix}$.

VI. COMBINAISONS AMMONIÉES DU RUTHÉNIUM.

Les composés ammoniacaux du ruthénium obtenus par l'action de l'ammoniaque sur les soi-disant chlororuthénates sont en réalité des dérivés ammoniacaux du chlorure nitrosé de ruthénium (voir plus loin).

Le sesquichlorure anhydre de ruthénium Ru^2Cl^6 fixe 7 molécules d'ammoniaque.

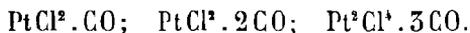
Avec l'ammoniaque aqueuse à 60° on obtient un précipité cristallisé, brun mordoré, soluble en rouge foncé dans l'eau et doué d'un pouvoir colorant considérable, comparable à celui de la fuchsine $\left[\frac{1}{100\,000} \text{ donne ensuite à l'eau une teinte rose appréciable} \right]$.

Ce composé, qui répond à la formule $Ru^3(OH)^3 Cl^3 (Az H^3)^7 . 4 H^2 O$, possède la propriété très curieuse de teindre directement la soie en beau rose ou en rouge-brun. La faculté tinctoriale du rouge de ruthénium de M. Joly a été utilisée dans les recherches microscopiques. Il permet, par exemple, de distinguer la cellulose, qui ne se teint pas, d'avec les matières azotées et les produits pectiques.

Combinaisons du chlorure platineux avec l'oxyde de carbone.

CHLOROPLATINITES DE CARBONYLE.

Le bichlorure de platine s'unit directement à l'oxyde de carbone, à une température de 250° à 300°. Suivant les conditions, on peut réaliser la formation de trois corps distincts :



Lorsqu'on dirige un courant gazeux formé d'un mélange de chlore et d'oxyde de carbone secs, à peu près à volumes égaux, à travers un tube en verre contenant de la mousse de platine très spongieuse et sèche, tube que l'on chauffe sur une grille d'analyse dans la partie chargée de métal, à une température de 300° environ, le platine est entraîné par le courant gazeux, sous la forme d'un composé volatil. Celui-ci se dépose dans les parties froides du tube en flocons jaune clair volumineux. Il convient de donner à la partie du tube non chauffée, qui fait suite à celle où se trouve la mousse de platine, une assez grande longueur et d'en engager l'extrémité dans le col d'un ballon tubulé bien séché; l'entraînement du composé jaune se fait, en effet, à une assez grande distance.

La combinaison volatile du platine qui prend naissance dans ces conditions a, sauf la couleur jaune, l'apparence des flocons d'anhydride phosphorique. Elle est très sensible à l'action de l'humidité de l'air et noircit immédiatement sous son influence. Au contact de l'eau elle se décompose, en effet, instantanément, avec formation d'acide chlorhydrique et précipitation de noir de platine, en dégagant l'acide carbonique.

Analysée telle quelle, elle donne des nombres correspondant à peu près à la formule $2PtCl^2 . 3CO$. Elle fond vers 130° en un liquide jaune, qui se fige par refroidissement en une masse cristalline radiée jaune.

Les rendements sont meilleurs si l'on dispose l'expérience de la manière suivante : Un tube en verre épais de 2 centimètres de diamètre intérieur est fixé dans un bain d'huile horizontal allongé, de 20 à 25 centimètres de longueur, en laissant à l'extrémité du tube qui fait

saillie en dehors du bain une longueur égale. Toute la portion immergée dans le bain d'huile est remplie de mousse de platine fraîchement préparée¹, maintenue entre deux cylindres courts, formés de fils d'amiante parallèles et pas trop serrés. Ces tampons doivent également être chauffés par l'huile du bain. L'extrémité antérieure du tube peut être mise en communication, à volonté, avec un appareil à chlore sec ou avec un gazomètre rempli d'oxyde de carbone.

Le bain d'huile étant porté à une température de 250° environ, on dirige à travers le tube un courant lent de chlore sec, que l'on continue tant que le gaz est absorbé. Dans ces conditions, une partie du platine est converti en chlorure platiné. Lorsque le chlore cesse d'être fixé, on remplace ce gaz par un courant lent d'oxyde de carbone préalablement bien desséché. Le chloroplatinite de carbonyle formé est entraîné vers l'extrémité froide du tube, où il se condense sous la forme d'un anneau jaune cristallin, augmentant de plus en plus en épaisseur.

On évite ainsi l'entraînement à grande distance; tout le produit se réunit dans les parties qui suivent immédiatement la portion chaude. L'action de l'oxyde de carbone étant épuisée, on peut faire agir à nouveau le chlore, puis l'oxyde de carbone.

Dans une opération bien conduite, on arrive à transporter tout le métal dans la partie froide.

Après refroidissement, le tube est retiré du bain d'huile, bien essuyé et coupé en deux endroits, avant et après l'anneau de chloroplatinite de carbonyle, que l'on détache facilement du verre au moyen de quelques chocs, sous la forme d'une masse cristalline compacte.

Le produit brut a une composition très voisine de celle des flocons jaunes décrits plus haut.

Chauffé à 240° dans un courant lent d'acide carbonique sec, il dégage de l'oxyde de carbone et l'on voit se sublimer de longues aiguilles jaune d'or un peu orangé, fusibles à 195°, dont la composition répond à la formule $\text{Pt Cl}^2 \cdot \text{CO}$ (chloroplatinite de monocarbonyle). Ce composé, qui résulte de la dissociation du précédent, se dissout très sensiblement dans le tétrachlorure de carbone bouillant, qui l'abandonne par refroidissement sous la forme d'aiguilles. La solution dans le chlorure de carbone, traitée par le gaz ammoniac sec, laisse précipiter le chlorure d'un ammonium composé renfermant $\text{Pt} \cdot \text{CO} \cdot 2 \text{Az H}^3 \cdot \text{Cl}^2$, soluble dans l'eau sans décomposition.

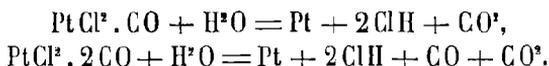
1. Il importe que la mousse de platine ne soit pas compacte et comprimée. On obtient un semblable produit en décomposant lentement, dans un fourneau à moule, du chloroplatinate d'ammoniaque placé dans une capsule plate en porcelaine, en ayant soin de ne pas remuer ni comprimer le produit.

Lorsqu'on chauffe à 150° dans une atmosphère d'oxyde de carbone le produit brut de la réaction du chlore et de l'oxyde de carbone, celui-ci absorbe de l'oxyde de carbone et se convertit en un liquide jaune clair, qui se solidifie en une masse cristalline radiée jaune très clair. Le nouveau produit renferme $\text{PtCl}^2 \cdot 2\text{CO}$.

Il fond à 142° et se sublime à 150° dans un courant d'oxyde de carbone, sous la forme d'aiguilles aplaties incolores.

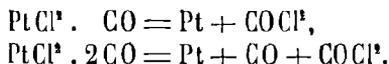
Le composé jaune que l'on obtient directement et qui renferme $2\text{PtCl}^2 \cdot 3\text{CO}$ a un point de fusion (130°) inférieur à celui des deux autres (142° et 195°); on ne peut donc pas l'envisager comme un simple mélange de $\text{PtCl}^2 \cdot \text{CO}$ et de $\text{PtCl}^2 \cdot 2\text{CO}$ en proportions équivalentes; c'est bien une combinaison moléculaire de ces deux corps qui est stable à 250° en présence d'un excès d'oxyde de carbone, mais qui absorbe CO à une température inférieure (150°), ou dégage CO à 250° dans une atmosphère formée par un gaz inerte (CO^2 ou Az).

Les chloroplatinites de carbonyle se détruisent au contact de l'eau avec formation d'acide chlorhydrique, précipitation de noir de platine et dégagement d'acide carbonique ou d'un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone :



La décomposition n'est pas tout à fait complète et le liquide filtré offre une couleur jaune. Cela tient à l'acide chlorhydrique, qui forme avec une partie du chloroplatinite de carbonyle une combinaison stable en présence de l'eau.

Les chloroplatinites de carbonyle chauffés au-dessus de 300° se décomposent en platine et en oxychlorure de carbone :



Ils donnent tous avec l'ammoniaque des chlorhydrates de bases complexes contenant, outre les éléments de l'ammoniaque, du platine et de l'oxyde de carbone.

Le trichlorure de phosphore réagit énergiquement sur les chloroplatinites de carbonyle. Il se dégage de l'oxyde de carbone avec effervescence dès que les deux corps sont en contact, et il se sépare des cristaux jaunes dont la composition correspond à la formule $\text{PtCl}^2 \cdot 2\text{PhCl}^2$.

On ne connaît pas encore pour les autres métaux de la mine de platine de combinaisons analogues aux chloroplatinites de carbonyle.

CHLOROPLATINITES DE TRICHLORURE DE PHOSPHORE.

Nous venons de voir que le trichlorure de phosphore déplace à froid l'oxyde de carbone des chloroplatinites de carbonyle, en formant une combinaison qui renferme $\text{PtCl}^2 \cdot 2 \text{PhCl}^3$. CO et PhCl^3 sont tous deux des groupes bivalents; l'expérience prouve que PhCl^3 a plus d'affinité pour PtCl^2 que CO .

La combinaison $\text{PtCl}^2 \cdot 2 \text{PhCl}^3$ n'est pas la seule connue; il en existe une autre qui a pour formule $\text{PtCl}^2 \cdot \text{PhCl}^3$ et correspond au chloroplatinite de monocarbonyle. Elle prend naissance dans les conditions suivantes :

De la mousse de platine spongieuse et sèche est grossièrement mélangée à du perchlorure de phosphore bien exempt d'oxychlorure et de trichlorure de phosphore. Le mélange, effectué dans les rapports de 1 atome de platine pour 1 molécule de pentachlorure, est versé dans un ballon à long col, que l'on chauffe sur un bain de sable, à une température voisine de 250° . On a soin de remuer, en tenant le col du ballon incliné et en tournant constamment. Lorsque la température est assez élevée, il se produit une première réaction assez vive et la majeure partie du mélange solide se convertit au bout de quelques minutes en un liquide rouge-brun, transparent en couches minces et qui ne mouille pas le verre. Il faut alors continuer à chauffer, en tournant et en agitant doucement le ballon, afin de compléter la réaction et de permettre aux fragments de perchlorure de phosphore échappés à la première action et surnagant le produit formé de s'unir au platine résidu qui a gagné le fond du liquide.

A la fin de l'expérience, si elle a été bien conduite, il ne reste plus de chlorure de phosphore ni de platine libre; le liquide brun-rouge est homogène et se fige par refroidissement, après avoir été coulé dans une capsule en platine, en une masse rouge, composée de longues aiguilles enchevêtrées, que l'on peut mettre en évidence en coulant la partie restée liquide avant solidification complète, comme cela se pratique avec le soufre fondu.

Le corps ainsi préparé peut être purifié par dissolution dans la benzine sèche ou dans le chloroforme, à chaud; il cristallise par refroidissement en belles aiguilles brunes. Sa composition répond à la formule PtPhCl^3 ou plutôt, comme nous le verrons plus loin, à $\text{PtCl}^2 \cdot \text{PhCl}^3$.

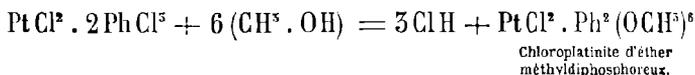
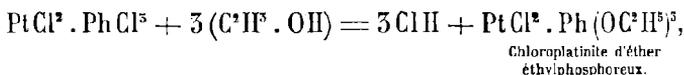
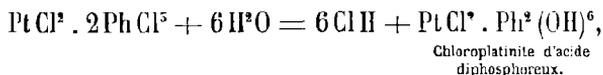
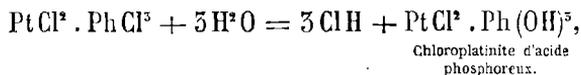
Ce chloroplatinite monophosphoré fond à 170° en un liquide rouge-brun, transparent, ne mouillant pas le verre; à une température plus élevée il se dissocie en chlorure platineux et trichlorure de phosphore. Sous l'influence d'une élévation brusque de température il dégage du

pentachlorure de phosphore en laissant un résidu de platine; en même temps il se sublime une fraction du corps non décomposé.

Le chloroplatinite monophosphoré $\text{PtCl}^2 \cdot \text{PhCl}^5$ se combine avec élévation de température au trichlorure de phosphore. Si celui-ci est en excès, il se convertit entièrement en un produit jaune clair, cristallisé, soluble à chaud dans le trichlorure et dans la benzine qui l'abandonnent par refroidissement en volumineuses trémies de couleur jaune-serin. La composition du produit jaune répond à la formule $\text{PtCl}^2 \cdot 2\text{PhCl}^5$. C'est le même corps que celui qui résulte de l'action d'un excès de trichlorure de phosphore sur les chloroplatinites de carbonyle.

Le chloroplatinite diphosphoré fond à 160° . A une température de 200 à 250° , il perd du trichlorure de phosphore et se change en chloroplatinite monophosphoré.

Les deux combinaisons que nous venons de décrire, $\text{PtCl}^2 \cdot \text{PhCl}^5$ et $\text{PtCl}^2 \cdot 2\text{PhCl}^5$, peuvent servir de points de départ pour la préparation d'un grand nombre de produits nouveaux, dont la genèse est fondée sur ce fait qu'en s'unissant au chlorure platineux le trichlorure de phosphore n'a pas perdu la faculté de réagir par doubles décompositions sur divers corps, tels que l'eau, les alcools, etc. Les produits de ces doubles décompositions restent associés au chlorure platineux. Ainsi, avec l'eau on a :



Le *chloroplatinite d'acide phosphoreux* ou *acide phosphoplatinique*, $\text{PtCl}^2 \cdot \text{Ph}(\text{OH})^5$, se prépare en délayant par petites quantités à la fois, pour éviter une trop grande élévation de température, le chlorure $\text{PtCl}^2 \cdot \text{PhCl}^5$ dans l'eau. La solution jaune-rougeâtre est abandonnée à l'évaporation sous une cloche, au-dessus de vases contenant de l'acide sulfurique et de la chaux pour absorber l'humidité et l'acide chlorhydrique.

Il cristallise en prismes orangés, déliquescents, de saveur acide et métallique. Avec l'azotate d'argent il donne un précipité contenant $\text{PtCl}^2 \cdot \text{Ph}(\text{OH})(\text{OAg})^2$.

Lorsqu'on neutralise l'acide phosphoplatinique par un carbonate alcalin, il ne tarde pas à brunir en se décomposant.

Le *chloroplatinite d'acide diphosphoreux* ou *acide diphosphoplatinique*, $\text{PtCl}^2 \cdot \text{Ph}^2(\text{OH})^6$, est plus difficile à préparer. Il perd, en effet, très facilement une molécule d'acide chlorhydrique en se changeant en un acide de formule $\text{PtCl} \cdot \text{Ph}^2\text{O}(\text{OH})^5$ qui à 150° perd une molécule d'eau en donnant $\text{PtCl} \cdot \text{Ph}^2\text{O}^2(\text{OH})^5$.

L'acide diphosphoplatinique peut cependant être obtenu en plaçant le chlorure $\text{PtCl}^2 \cdot 2\text{PhCl}^5$ dans une atmosphère humide, à basse température et en évaporant dans le vide, au-dessus de chaux vive, lorsque les cristaux jaunes sont entièrement tombés en déliquescence. Il cristallise en aiguilles jaunes déliquescentes.

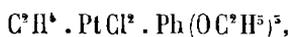
Éthers phospho et diphosphoplatiniques. — Les deux chlorures $\text{PtCl}^2 \cdot \text{PhCl}^5$ et $\text{PtCl}^2 \cdot \text{PhCl}^5$ réagissent facilement, comme nous l'avons vu plus haut, sur les alcools anhydres, pour donner des éthers : $\text{PtCl}^2 \cdot \text{Ph}(\text{OR})^5$ et $\text{PtCl}^2 \cdot \text{Ph}^2(\text{OR})^6$.

L'expérience réussit surtout très bien avec les alcools méthylique et éthylique.

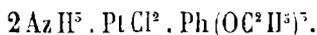
L'éther éthylphosphoplatinique, qui se présente sous la forme d'un très beau corps, cristallisable en prismes jaunes, volumineux et transparents, très peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, s'obtient en traitant le chlorure $\text{PtCl}^2 \cdot \text{PhCl}^5$ par l'alcool absolu. On ajoute le chlorure par petites portions à un excès d'alcool. La dissolution jaune est évaporée sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique et de la chaux. Les cristaux déposés par évaporation lente sont purifiés par une nouvelle cristallisation dans l'alcool.

L'éther phosphoplatinique se décompose par la chaleur, en dégageant des vapeurs de chlorure d'éthyle et en laissant un résidu contenant du platine et de l'acide phosphorique, ainsi que du phosphore de platine.

Il se combine directement à une molécule de trichlorure de phosphore en donnant $\text{PtCl}^2 \cdot [\text{Ph}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3]$. PhCl^5 . Ce dernier en réagissant sur l'eau fournit un acide éther $\text{PtCl}^2 \cdot \text{Ph}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3 \cdot \text{Ph}(\text{OH})^3$ et avec les alcools donne des éthers diphosphoplatiniques simples ou mixtes $\text{PtCl}^2 \cdot \text{Ph}(\text{OR})^5 \cdot \text{Ph}(\text{OR}')^5$. Il s'unit également directement : à l'oxyde de carbone, en donnant $\text{CO} \cdot \text{PtCl}^2 \cdot \text{Ph}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$; à l'éthylène



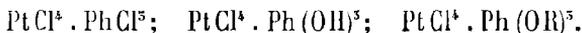
à l'ammoniaque, avec laquelle il donne $\text{AzH}^3 \cdot \text{PtCl}^2 \cdot \text{Ph}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$ et des chlorures d'autres ammoniums composés plus complexes, tels que



L'éther méthylphosphoplatinique $\text{PtCl}^3 \cdot \text{Ph}(\text{OCH}^3)^5$ se prépare aisément en dissolvant le chlorure $\text{PtCl}^2 \cdot \text{PhCl}^3$ dans l'alcool méthylique anhydre et en précipitant le liquide par l'eau; l'éther se sépare sous la forme de petits cristaux blancs.

Les éthers diphosphoplatiniques qui résultent de l'action du chlorure $\text{PtCl}^2 \cdot \text{Ph}^2\text{Cl}^6$ sur les alcools anhydres sont cristallisables et presque incolores. Il suffit pour les isoler de précipiter la solution par l'eau; l'éther éthylique se sépare sous la forme d'une huile dense, incolore, qui reste longtemps en surfusion et ne cristallise qu'à la longue. Ces éthers diphosphoplatiniques ne sont pas susceptibles de se combiner directement à PhCl^3 , CO , C^2H^4 ; avec l'ammoniaque, ils donnent les chlorhydrates de bases platinées complexes tels que $\text{Pt} \cdot 2[\text{Ph}(\text{OR})^3] \cdot 2\text{AzH}^5 \cdot \text{Cl}^3$.

Tous ces corps sont susceptibles de fixer 2 atomes de chlore en se transformant en chloroplatinates correspondants, tels que



D'après les expériences récentes de M. Finck, le chlorure palladeux se comporte comme le chlorure platineux et donne deux chlorures, $\text{PdCl}^2 \cdot \text{PhCl}^3$, $\text{PdCl}^2 \cdot 2\text{PhCl}^3$, auxquels correspondent des combinaisons analogues, acides ou éthers.

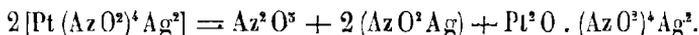
ACIDE PLATOTÉTRANITROSYLIQUE ET SES SELS (PLATONITRITES).

Ces composés, découverts par Lang, ont été étudiés en détail par Nilson (*Bulletin de la Soc. chim. de Paris*, t. XXVII, p. 212). Les caractères analytiques ordinaires des sels de platine y sont masqués; ils ne précipitent ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfhydrate d'ammoniaque.

L'acide platonitrosylique $\text{Pt}(\text{AzO}^2)^4\text{H}^2$ se présente sous la forme de cristaux rouges, ou de prismes confus; il s'obtient en évaporant la solution du sel barytique décomposée par l'acide sulfurique et filtrée.

Les eaux mères de ces cristaux, évaporées à sec, laissent un résidu brillant, boursoufflé, d'un vert brunâtre, qui constitue un acide complexe, intermédiaire entre l'acide platonitreux $\text{Pt}(\text{AzO}^2)^3\text{H}^2$ et l'acide diplatonitreux $\text{Pt}^2\text{O} \cdot (\text{AzO}^2)^4\text{H}^2$, et dont la composition répond à la formule $\text{Pt}^3\text{O} \cdot (\text{AzO}^2)^3\text{H}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$.

Certains platonitrites, tels que celui d'argent, se décomposent par l'évaporation de leurs solutions, en dégageant de l'acide nitreux et en se transformant en diplatonitrite :



Le platonitrite d'ammonium $\text{Pt}(\text{AzO}^2)^4(\text{AzH}^3)^2$ forme de grands prismes anhydres, hexagonaux.

Le platonitrite de potassium $\text{Pt}(\text{AzO}^2)^4\text{K}^2$ se dépose de la solution d'un mélange fait à froid d'azotite de potassium et de chloroplatinite de potassium; il cristallise en fines aiguilles hexagonales incolores, solubles dans 27 parties d'eau froide.

Le platonitrite d'argent se forme par double décomposition; il est très peu soluble à froid et cristallise de sa solution chaude en prismes clinorhombiques brillants.

Le platonitrite de baryum $\text{Pt}(\text{AzO}^2)^4\text{Ba}_2 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ constitue des cristaux octaédriques, peu solubles à froid; on peut le préparer par double décomposition entre le sel d'argent et le chlorure de baryum. La plupart des platonitrites sont cristallisables.

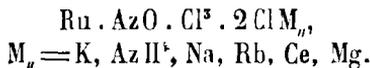
Les platonitrites de potassium ou de baryum traités par une solution d'iode dans l'alcool, à une température de 30 à 40°, se convertissent en iodoplatonitrites correspondants : $\text{PtI}^2(\text{AzO}^2)^2\text{K}^2$ ou $\text{PtI}^2 \cdot (\text{AzO}^2)^2 \cdot \text{Ba}_2$, par substitution de I^2 à 2AzO^2 ; la liqueur, d'abord brune, devient jaune et dégage de l'aldéhyde. Le mélange s'effectue dans le rapport de 1 molécule de sel pour 1 molécule d'iode; les deux groupes AzO^2 , qui se séparent, provoquent l'oxydation de l'alcool. Les iodoplatonitrites $\text{PtI}^2(\text{AzO}^2)^2\text{M}_1^2$ ou $\text{PtI}^2(\text{AzO}^2)^2\text{M}_2$ cristallisent généralement bien, avec plus ou moins d'eau de cristallisation. L'iode ainsi que le platine y sont masqués au point de vue de leurs réactifs ordinaires (AzO^2Ag et H^2S). Leur couleur est jaune. Les iodoplatonitrites se décomposent facilement pendant l'évaporation de leurs solutions aqueuses en donnant un dépôt d'iodure platineux. On peut à la rigueur les envisager comme des sels doubles (iodure platineux + 2 molécules d'azotites), de même que les platonitrites se laissent considérer comme des azotites doubles de platine et d'un autre métal. Cependant le fait que le platine et l'iode sont masqués indique une structure intime spéciale.

COMPOSÉS NITROSÉS DU RUTHÉNIUM.

Les chlororuthénates, et notamment le chloruruthénate de potassium, auxquels Claus avait attribué la formule $\text{RuCl}^4 \cdot 2\text{M}_2\text{Cl}$ par analogie avec les chloroplatinates et les chloroiridates, se distinguent de ces derniers par une beaucoup plus grande solubilité, ce qui permet de séparer le ruthénium des autres métaux du platine.

Ils ne cristallisent pas dans le système cubique; de plus on ne peut pas les obtenir par simple addition du chlore aux sesquichlorures doubles. Pour les former, il est indispensable de faire intervenir un composé oxygéné de l'azote.

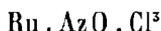
Ces diverses particularités ont trouvé leur explication rationnelle à la suite des travaux de M. Joly, qui a reconnu que les prétendus chlororuthénates sont en réalité des composés nitrosés répondant à la formule générale



Le sesquichlorure de ruthénium ou son chlorhydrate fixe l'anhydride azoteux et donne un composé rouge cristallisé, très soluble et très stable, de formule $\text{Ru} . \text{AzO} . \text{Cl}^5$, cristallisant avec 1 ou 5 molécules d'eau.

La dissolution de ce chlorure additionné en quantités équivalentes de divers chlorures métalliques fournit par addition directe les chlorosels de ruthénium nitrosés (chlororuthénates de Claus).

Dans ces sels on peut substituer Br ou I à Cl. Au chlorure



correspond un hydrate $\text{Ru} . \text{AzO} . (\text{OH})^5$, formé par l'action des alcalis à chaud sur le chlorure.

Le chlorure nitrosé $\text{Ru} . \text{AzO} . \text{Cl}^5$ bouilli avec un excès d'ammoniaque donne le dérivé ammoniacal $\text{Ru} . \text{AzO} . \text{OH} . \text{Cl}^5 . (\text{Az II}^5)^4$, qui sous l'influence d'un excès d'acide chlorhydrique se convertit en $\text{Ru} . \text{AzO} . \text{Cl}^5 . (\text{AzH}^5)^4$.

Tous ces dérivés nitrosés du ruthénium jouissent d'une stabilité remarquable.

Combinaisons du platine avec le carbone, le silicium, le bore,
le phosphore et l'arsenic.

Le platine est susceptible de s'unir au carbone naissant.

La mousse de platine chauffée à une température élevée dans un courant de cyanogène décompose ce gaz et le convertit en une poudre noire de carbure PtC^2 .

Lorsqu'on dirige sur de la mousse de platine légèrement chauffée un courant d'acétylène, ce dernier se décompose avec incandescence, la mousse augmente beaucoup de volume et se transforme en une masse noire, spongieuse, qui finit par obstruer le tube. Le charbon ainsi séparé, avec mise en liberté d'hydrogène, renferme du platine dans toutes ses parties, mais d'autant moins qu'elles sont plus éloignées de la mousse initiale.

Le platine chauffé avec du silicium dans un creuset brasqué s'y combine énergiquement et fournit une masse cristalline blanche de siliciure

Pt² Si. En présence du charbon le platine réduit la silice au rouge et se convertit en siliciure fusible au feu de forge.

La volatilité de la silice mise en lumière par les expériences de M. Moissan et sa réductibilité sous l'influence du charbon et du platine au rouge permettent d'expliquer la formation de siliciure de platine lorsqu'on chauffe ce métal au rouge blanc, au sein d'une brasque de noir de fumée exempte de silice.

Le bore se combine également au platine pour donner un composé fusible.

Le phosphore de platine PtPh² se forme avec incandescence quand on chauffe le métal dans la vapeur de phosphore.

Il a l'aspect métallique et se dissout dans l'eau régale.

On connaît également un arséniure PtAs² obtenu par combinaison directe et qui, calciné à l'air, donne de l'acide arsénieux et un résidu de platine.

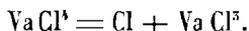
Combinaisons des métaux pentavalents : vanadium, niobium, tantale.

Nous avons étudié, à l'occasion des diverses classes de sels (pages 291 et suivantes), les acides vanadique, niobique et tantalique, ainsi que leurs principaux sels; nous n'avons plus à y revenir.

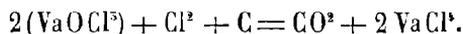
I. COMBINAISONS AVEC LES ÉLÉMENTS HALOGÈNES (CHLORE, BROME, IODE, FLUOR); OXYCHLORURES.

Chlorures de vanadium. — On en connaît trois : VaCl², VaCl³, VaCl⁴, et quatre oxychlorures : Va²O²Cl, VaOCl, VaOCl² et enfin VaOCl³ qui est du type de l'acide vanadique VaX⁵.

Tétrachlorure, VaCl⁴. — Liquide brun foncé, ne se solidifiant pas à — 18°. Il distille à 154° en se décomposant partiellement, d'après l'équation



Il se forme par l'action du chlore sec sur le vanadium métallique ou sur l'azoture. On le prépare plus aisément en faisant passer à travers une colonne de charbon sec chauffé au rouge un mélange de chlore sec et de vapeurs d'oxychlorure VaOCl³ :



Ce chlorure représente le composé le plus riche en chlore. Dans aucune condition il ne peut fixer de nouvelles unités halogènes.

Il se dissout dans l'eau avec une couleur bleue.

Trichlorure, $VaCl^5$ ou Va^2Cl^6 . — Solide, cristallise en lames ou en tables brillantes, couleur fleur de pêcher. L'air humide le fait tomber en déliquescence, en donnant un liquide brun, qui passe au vert sous l'influence de l'acide chlorhydrique; l'alcool le dissout en se colorant en bleu verdâtre, l'éther avec une couleur verte. Chauffé à l'air, il se convertit en oxychlorure et en acide vanadique.

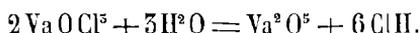
Pour le préparer, on utilise la propriété du tétrachlorure qui se décompose en chlore et trichlorure. En distillant à plusieurs reprises le tétrachlorure dans un courant d'acide carbonique, on finit par accumuler une quantité notable de trichlorure.

Le trisulfure Va^2S^5 traité par le chlore se convertit en trichlorure.

L'hydrogène le réduit à l'état de bichlorure, au rouge.

Bichlorure, $VaCl^2$. — Se présente sous la forme de lames hexagonales de couleur vert-pomme. Il est déliquescent et se dissout dans l'eau avec une couleur violette. Obtenu en réduisant par l'hydrogène, au rouge sombre, la vapeur de tétrachlorure ou le trichlorure. C'est au moyen de ce chlorure que M. Roscoe a isolé le vanadium métallique, en le réduisant par l'hydrogène à température élevée.

Oxychlorure $VaOCl^5$, ou *trichlorure de vanadyle* (VaO). — Liquide mobile, coloré en jaune d'or, ne se concrétant pas à 15° ; bout à $126^{\circ},7$. Sous l'influence de l'humidité ou de l'eau il se convertit en acide chlorhydrique et acide vanadique :

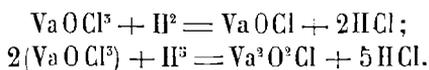


Il se prépare aisément par le procédé qui sert à former le chlorure d'aluminium ou beaucoup d'autres chlorures anhydres; on fait passer un courant de chlore sec sur un mélange intime d'acide vanadique et de charbon chauffé au rouge.

Oxychlorure $VaOCl^2$ ou *dichlorure de vanadyle*. — Solide, cristallisé en tables de couleur vert clair, déliquescentes. Sa solution se prépare facilement en dissolvant dans l'acide chlorhydrique soit l'oxyde Va^2O^5 ou VaO^2 , soit l'acide vanadique, cas dans lequel il se dégage du chlore; la solution est d'un beau bleu. Pour l'obtenir anhydre, on chauffe à 400° , en tubes scellés, du trichlorure de vanadyle avec du zinc: on obtient de l'oxyde noir Va^2O^2 et du dichlorure de vanadyle qui se sublime en lames colorées en vert clair.

Oxychlorure $VaOCl$ ou *protochlorure de vanadyle*. — Il se présente sous la forme de lamelles micacées brunes, solubles dans l'eau avec une couleur vert foncé. Se forme en même temps que le dichlorure de vanadyle et que le protochlorure de divanadyle en réduisant

à chaud par l'hydrogène la vapeur du trichlorure de vanadyle :



Oxychlorure $\text{Va}^2\text{O}^3\text{Cl}$ ou *chlorure de divanadyle*. — Se dépose à l'extrémité du tube dans lequel on chauffe la vapeur de trichlorure de vanadyle mélangée à de l'hydrogène, sous la forme d'un enduit ressemblant à l'or mussif. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique.

Bromures et oxybromures de vanadium. — Les combinaisons connues sont : le *tribromure* Va Br^3 , formé par l'action du brome sur l'azoture ou sur un mélange de charbon et d'oxyde Va^2O^5 ; le *tribromure de vanadyle* Va O Br^3 , obtenu par l'action du brome à chaud sur l'oxyde Va O^5 .

Le *dibromure de vanadyle*, Va O Br^2 , se forme par la décomposition de l'oxybromure précédent, sous l'influence de la chaleur. On a aussi obtenu un oxybromure de formule $\text{Va}^2\text{O}^5\text{Br}^4$ par réduction de Va^2O^5 par un mélange de brome et de charbon.

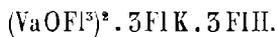
Fluorures de vanadium. — On ne connaît guère de fluorures ou d'oxyfluorures nettement définis.

En dissolvant l'acide vanadique dans une solution de fluorhydrate de fluorure alcalin, on obtient des fluoxyvanadates.

Le sel potassique se dépose en lamelles hexagonales nacrées, par refroidissement de la solution. Sa composition est représentée par la formule complexe



Ce sel, dissous dans l'acide fluorhydrique chaud, dépose des aiguilles incolores renfermant



Chlorures et oxychlorures de niobium. — On connaît deux chlorures qui correspondent à ceux du phosphore, Nb Cl^5 et Nb Cl^3 , ainsi qu'un oxychlorure Nb O Cl^3 .

Pentachlorure de niobium, Nb Cl^5 . — Aiguilles jaunes, fusibles à 194° ; bout à $240^\circ,5$ et commence à se sublimer à 125° ; décomposable par l'eau en acide niobique Nb^2O^5 et acide chlorhydrique.

On le prépare par l'action du chlore à chaud sur un mélange intime d'acide niobique et de charbon pur, en opérant complètement à l'abri de l'humidité et de l'air.

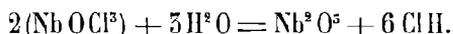
Trichlorure, Nb Cl^3 . — Croûtes cristallines noires. Il est fixe et indécomposable par l'eau et l'ammoniaque.

Au rouge il réduit l'acide carbonique et se convertit en oxychlorure :



On prépare le trichlorure en décomposant la vapeur de pentachlorure dans un tube en porcelaine chauffé au rouge.

Oxychlorure, NbOCl^5 . — Masse cristalline blanche, à éclat soyeux, infusible et volatile vers 400° . L'eau le décompose en donnant de l'acide niobique :



Pour le préparer, on fait passer la vapeur de pentachlorure sur de l'acide niobique chauffé.

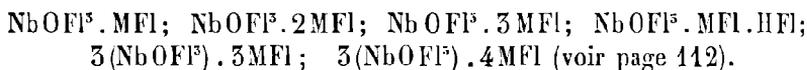
Bromures et oxybromures de niobium. — On connaît le pentabromure et l'oxybromure, qui se préparent comme les composés chlorés correspondants.

Fluorure et oxyfluorure de niobium. — Le fluorure NbFl^5 se forme en solution lorsqu'on attaque l'acide niobique précipité par l'acide fluorhydrique.

En chauffant un mélange d'acide niobique anhydre et de fluorure de calcium dans un courant d'acide chlorhydrique, on obtient l'oxyfluorure en petits cristaux.

Au fluorure correspondent des fluoniobates $\text{NbFl}^5 \cdot 2\text{MFl}$.

A l'oxyfluorure correspondent plusieurs types de fluoxyniobates alcalins, que l'on peut envisager comme des combinaisons de NbOFl^5 avec plus ou moins de fluorure alcalin :



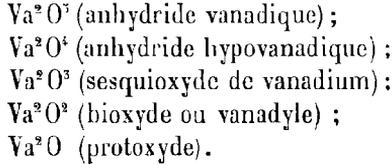
Chlorure tantalique, TaCl^5 . — Aiguilles prismatiques jaune clair, fusibles à $241^\circ,3$, bouillant à $241^\circ,6$ et se sublimant à une température moins élevée. Il fume à l'air et se décompose avec dégagement de chaleur sous l'influence de l'eau, en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'acide tantalique. Il se prépare par l'action du chlore, à chaud, sur un mélange intime de charbon et d'acide tantalique.

Bromure tantalique, TaBr^5 . — Semblable au chlorure et se préparant de la même manière.

Fluorure de tantale, TaFl^5 . — Il n'est connu qu'en solution obtenue par l'acide fluorhydrique aqueux et l'acide tantalique. Uni aux fluorures métalliques, il constitue les fluotantalates $\text{TaFl}^5 \cdot 2\text{FlM}$ (voir page 112).

II. Combinaisons des métaux pentavalents avec l'oxygène.

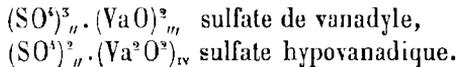
COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU VANADIUM. — Le vanadium donne une série assez étendue de combinaisons oxygénées, ainsi que des oxydes intermédiaires :



1° *Anhydride vanadique, acide vanadique, vanadates.* — Voir pages 291 et suivantes.

L'acide vanadique décrit en tant qu'acide peut aussi jouer vis-à-vis des acides forts le rôle de base. Il se dissout dans ces acides en donnant des solutions jaunes ou rouges que l'ébullition décolore presque complètement.

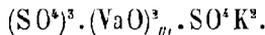
Les sels ainsi formés peuvent être envisagés comme renfermant le radical trivalent $(\text{VaO})_{\text{iii}}$, tandis que les sels hypovanadiques qui prennent naissance par réduction des premiers contiennent le radical tétravalent $(\text{Va}^{\text{v}}\text{O}^{\text{iv}})_{\text{iv}}$ ou divanadyle. Ainsi on a



Pour préparer le sulfate de vanadyle, on dissout à chaud l'acide vanadique anhydre dans l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau et on élimine l'excès d'acide sulfurique à une température aussi peu élevée que possible.

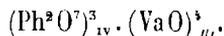
Le sulfate vanadique se dépose par refroidissement de ses solutions concentrées et chaudes en paillettes cristallines brunes, déliquescentes, solubles en jaune dans l'eau. Par ébullition de la solution aqueuse, le sulfate vanadique se scinde en sel basique rouge, qui se sépare, et en un sel acide, qui reste, après évaporation du liquide filtré, sous la forme d'une masse sirupeuse rouge.

Le vanadate de potasse traité par l'acide sulfurique concentré fournit, après expulsion de l'excès d'acide, un sulfate double cristallisé,



Le phosphate hypovanadique dissous dans l'acide azotique fournit, après élimination de l'excès d'acide azotique, des cristaux grenus, jaune

citron, peu solubles, de pyrophosphate de vanadyle,



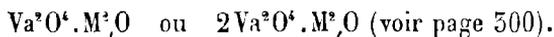
Les solutions des sels vanadiques sont jaunes; elles précipitent par les alcalis; le précipité est soluble dans un excès d'alcali (formation d'un vanadate). Les agents réducteurs (SiH^2 , SO^2 , acide oxalique, acide tartrique, sucre) les transforment en solutions bleues hypovanadiques.

2° *Anhydride hypovanadique* ou *tétroxyde de vanadium*, Va^2O^4 . — Ce corps s'obtient en cristaux microscopiques, d'un gris d'acier, lorsqu'on soumet à l'électrolyse l'acide vanadique fondu, ou en aiguilles bleues, lorsqu'on réduit au rouge sombre l'acide vanadique par l'acide sulfureux.

Les acides le dissolvent avec une couleur bleue, en donnant des sels connus sous le nom de sels *hypovanadiques*.

Les solutions de l'acide vanadique dans les acides minéraux sont réduites par l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré, l'acide oxalique à l'état de sels hypovanadiques.

Ceux-ci donnent avec les carbonates alcalins un précipité grisâtre, se desséchant en une masse noire amorphe d'hydrate hypovanadique $\text{Va}^2\text{O}^4 \cdot (\text{OH})^4 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. Cet hydrate se dissout dans les alcalis en formant des sels (hypovanadates) de formule



Caractères des sels hypovanadiques. — Couleur brune, plus rarement verte à l'état solide, bleues en solution, saveur astringente.

L'hydrogène sulfuré ne les précipite pas.

Les sulfures alcalins donnent un précipité soluble dans un excès; la solution présente une belle couleur pourpre.

Les alcalis et les carbonates alcalins donnent un précipité d'hydrate grisâtre, soluble dans un petit excès d'alcali, insoluble dans un grand excès.

L'ammoniaque donne un précipité brun soluble dans l'eau, insoluble dans un excès d'ammoniaque.

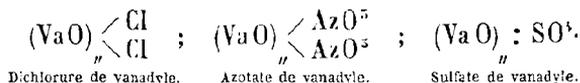
Le tannin donne un précipité bleu-noir très foncé.

Les solutions alcalines de l'hydrate hypovanadique contiennent de l'hypovanadate alcalin; elles sont brunes et passent au bleu par addition d'un acide. L'hydrogène sulfuré les colore en pourpre très vif.

Les principaux sels hypovanadiques sont le chlorure, l'azotate, le sulfate, etc.

Dans ces sels le radical oxygéné *vanadyle*, VaO , bivalent, prend la place de l'hydrogène basique de l'acide, de sorte que les formules de

ces sels sont :



Le *dichlorure de vanadyle* a été décrit plus haut.

Pour préparer l'*azotate*, on dissout dans l'acide azotique un des oxydes inférieurs du vanadium, ou l'on décompose le sulfate par l'azotate de baryte. Ce sel n'est connu qu'en solution; la solution est bleue. Après évaporation on a un résidu d'acide vanadique.

Les *sulfates de vanadyle* correspondent à deux types de formules, $\text{SO}^4 \cdot (\text{VaO})_n$, et $2[\text{SO}^4 (\text{VaO})_n] \cdot \text{SO}^4 \text{H}^2$. A chacun de ces types se rattachent deux modifications, l'une soluble, l'autre insoluble.

On les prépare comme il suit :

L'acide vanadique est dissous dans l'acide sulfurique concentré; la liqueur étendue d'eau est réduite par l'acide sulfureux ou par l'alcool et évaporée. On obtient ainsi des croûtes cristallines transparentes d'un blanc sale, qu'on égoutte et qu'on lave à l'alcool. Le produit se gonfle et se change en une poudre cristalline bleue; celle-ci, exposée à l'air humide et chaud, tombe en déliquescence.

Le déliquium exposé dans une atmosphère sèche finit, au bout de quelques semaines, par déposer des prismes orthorhombiques bleus contenant 2 molécules d'eau.

Le type $2[\text{SO}^4 (\text{VaO})] \cdot \text{SO}^4 \text{H}^2$ se prépare en traitant par l'acide sulfurique concentré le résidu blanc de l'évaporation de la solution sulfurique d'acide vanadique réduite par l'acide sulfureux.

Sesquioxyde de vanadium, Va^2O^3 . — Poudre noire, brillante, infusible, obtenue en réduisant au rouge l'acide vanadique anhydre par l'hydrogène. A chaud, cette poudre est pyrophorique et brûle à l'air en se transformant en oxyde Va^3O^4 . Cette oxydation s'opère même à froid à la longue.

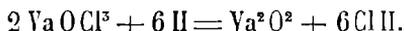
Le sesquioxyde de vanadium est insoluble dans les acides. On a cependant pu obtenir un sulfate vanadeux, et par son intermédiaire d'autres sels vanadeux, en réduisant par le magnésium une solution sulfurique d'acide vanadique.

Tandis qu'avec le zinc la réduction va jusqu'à la formation de sulfate hypovanadeux, elle s'arrête avec le magnésium à celle de sulfate vanadeux. La solution vanadeuse est verte lorsqu'elle est acide et brune lorsqu'elle est neutre.

Les sels vanadeux cristallisent difficilement.

Bioxyde de vanadium, Va^2O^3 . — Poudre grise à éclat métallique, ou croûtes cristallines noires et brillantes, insolubles dans les acides. On

l'obtient en réduisant l'acide vanadique fondu par le potassium, ou en faisant passer à travers un tube chauffé au rouge un courant d'hydrogène chargé de vapeurs de trichlorure de vanadyle :



Ce composé avait été envisagé par Berzelius comme le radical métallique des composés du vanadium.

Le chlore le convertit en trichlorure de vanadyle; en s'oxydant à l'air sous l'influence de la chaleur, il donne du sesquioxyde Va^3O^3 , puis de l'acide vanadique Va^2O^5 ; l'eau régale le dissout avec une coloration bleue.

La solution sulfurique d'acide vanadique réduite par le zinc ou par l'amalgame de sodium passe de la couleur jaune-rougeâtre au violet par suite de la formation d'un sel hypovanadeux dont la solution est très oxydable, brunit à l'air et se convertit en sel vanadeux (sel de sesquioxyde), puis en sel hypovanadique bleu. Les solutions hypovanadeuses obtenues ainsi jouissent de propriétés réductrices très marquées : elles transforment immédiatement l'indigo bleu en indigo blanc et donnent avec l'ammoniaque un précipité brun très oxydable.

Protoxyde de vanadium, Va^2O . — Poudre brune très oxydable à chaud, formée par l'oxydation lente du vanadium métallique au contact de l'air.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU NIOBIUM. — *Acide niobique et niobates*, Nb^2O^3 . — Voir page 301.

Bioxyde de niobium, NbO^2 . — Poudre noire à reflets bleuâtres, insoluble dans les acides et les alcalis bouillants, se transformant en acide niobique par calcination à l'air.

Se prépare en faisant réagir l'acide sulfurique concentré sur un fluorure ou un chlorure double de niobium; on étend ensuite le liquide avec de l'eau et on porte à l'ébullition.

Protoxyde de niobium, NbO . — Poudre noire ou cristaux réguliers brillants; combustible dans l'oxygène et le chlore avec formation d'acide niobique ou d'oxychlorure NbOCl^3 ; soluble dans l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène.

Se prépare en réduisant à chaud les vapeurs d'oxychlorure NbOCl^3 au moyen du magnésium.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU TANTALE. — Le seul composé oxygéné bien défini du tantale est l'acide tantalique Ta^2O^5 , décrit, ainsi que les tantalates, à la page 304 et suivantes.

SULFURES DES MÉTAUX PENTAVALENTS.

Sulfures de vanadium. — On connaît un pentasulfure $Va^2 S^5$ et un trisulfure $Va^2 S^3$, correspondant à l'acide vanadique et au sesquioxyde de vanadium, ainsi qu'un bisulfure $Va^2 S^2$.

Le trisulfure se forme lorsqu'on chauffe l'acide vanadique au rouge dans la vapeur de sulfure de carbone, ou le sesquioxyde dans un courant d'hydrogène sulfuré. C'est une poudre noire, amorphe, soluble dans les alcalis et dans le sulfhydrate d'ammoniaque, qui donne une solution rouge-violacé.

L'hydrogène à chaud le transforme en bisulfure également soluble dans les alcalis. L'acide chlorhydrique concentré et chaud attaque lentement le trisulfure.

Le trisulfure chauffé à 400° dans la vapeur de soufre se change en pentasulfure noir, soluble dans la soude et décomposable à une température élevée, à l'abri de l'air, en soufre et trisulfure.

En traitant par l'hydrogène sulfuré les solutions des sels vanadiques et hypovanadiques, on obtient des précipités noirs de sulfures de vanadyle et de divanadyle (VaO^2)_{III} S^3 et ($Va^2 O^2$)_{IV} S^2 ; jouissant des propriétés des sulfacides, ils s'unissent aux sulfures alcalins en donnant des sulfovanadates et des sulfhypovanadates.

Sulfure de niobium. — On ne connaît que l'oxysulfure Nb OS, obtenu en chauffant au rouge blanc l'acide niobique dans la vapeur de sulfure de carbone ou en réduisant l'oxychlorure de niobium par l'hydrogène sulfuré au rouge. Poudre cristalline noire, devenant métallique par le frottement.

Sulfure de tantale, Ta S^2 . — Croûtes cristallines noires, prenant l'éclat métallique par le frottement. On le prépare comme l'oxysulfure de niobium, en réduisant l'acide tantalique au rouge par le sulfure de carbone ou le chlorure de tantale par l'hydrogène sulfuré.

AZOTURES DES MÉTAUX PENTAVALENTS.

Diazoture de vanadium, Va Az². — Poudre brune, décomposable par les alcalis avec dégagement d'ammoniaque. Chauffé à une température élevée, au contact de l'air, il se convertit en acide vanadique. Il se prépare par l'action du gaz ammoniac sur le trichlorure de vanadyle Va OCl³ et reste comme résidu après expulsion du sel ammoniac formé.

Protoazoture de vanadium, Va Az. — Poudre gris-brun offrant les

caractères chimiques du diazoture; se forme par l'action du gaz ammoniac sec sur l'acide vanadique, au rouge blanc.

Azotures de niobium. — L'acide niobique fortement chauffé dans un courant de gaz ammoniac sec se transforme en oxyazoture $NbOAz$.

En traitant l'oxychlorure par le gaz ammoniac et en chassant le sel ammoniac, on obtient aussi un oxyazoture noir.

Ces corps fondus avec de la potasse dégagent de l'ammoniaque; ils brûlent quand on les chauffe au contact de l'air.

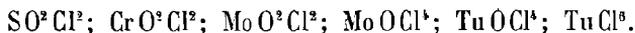
L'anhydride niobique fondu avec du carbonate de potasse dans un creuset brasqué donne des azotocarbures de niobium cristallins, $3NbC . 2NbAz$.

Azoture de tantale. — Le chlorure de tantale est traité par le gaz ammoniac en excès; on chasse à aussi basse température que possible le sel ammoniac; il reste alors un azoture Ta^3Az^5 , sous la forme d'une masse ocreuse, qui perd de l'azote au rouge en devenant gris et en se convertissant en protoazoture $TaAz$.

MÉTAUX HEXAVALENTS DE LA FAMILLE DU CHROME.
CHROME, MOLYBDÈNE, TUNGSTÈNE, URANIUM.

Par leurs combinaisons les plus importantes et les plus riches en oxygène, acide chromique, acide molybdique, acide tungstique, oxyde uranique, qui sont du type M_2O_6 , ces métaux se rapprochent entre eux et, d'une manière plus éloignée, du soufre.

Rappelons ici l'isomorphisme fréquent observé entre les chromates et les sulfates correspondants, ainsi que les formules analogues des oxychlorures et des chlorures :



Nous avons étudié précédemment, à l'occasion des sels en général, les acides chromique, molybdique, tungstique, ainsi que les chromates, les molybdates et les tungstates (voir pages 317, 333 et 343). L'uranium, qui s'éloigne sensiblement par ses caractères chimiques du molybdène et du tungstène, sera étudié à part.

Combinaisons du molybdène avec les éléments halogènes.

On ne connaît pas le chlorure $MoCl^6$, correspondant à l'anhydride molybdique.

Le *pentachlorure*, $MoCl^5$, se présente sous la forme de cristaux noirs, brillants, fusibles à 194° , en un liquide bouillant à 268° . Au contact de l'air humide il répand des fumées et tombe en déliquescence, en

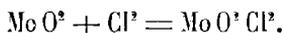
donnant une liqueur brune. Il se dissout dans l'eau avec élévation de température; la solution est verte. L'alcool et l'éther le dissolvent également; sa vapeur est colorée en rouge foncé.

Ce corps se prépare facilement par l'action du chlore sec, à chaud, sur le molybdène métallique ou sur son sulfure.

La vapeur de pentachlorure chauffée fortement dans un courant d'acide carbonique sec donne des croûtes cristallines rouge de cuivre.

Oxychlorure, MoOCl^4 . — Aiguilles ou lamelles vert foncé; fusible et volatil au-dessous de 100° ; sa vapeur est rouge foncé; très soluble dans l'eau et même déliquescence. Se forme par l'action du chlore sur un mélange de bioxyde MoO^3 et de charbon chauffé à une température modérée. On obtient en même temps l'*oxychlorure* $\text{Mo}^3\text{O}^5\text{Cl}^6$, qui se sublime en prismes violets, rouges par transparence, solubles dans l'eau et donnant une dissolution incolore.

Oxychlorure, MoO^2Cl^3 . — Paillettes jaunâtres, volatiles au-dessous du rouge, très solubles dans l'eau et dans l'alcool en donnant une solution incolore; se forme par l'action du chlore sec sur le bioxyde de molybdène chauffé :



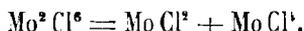
Oxychlorure, $\text{Mo}^3\text{O}^5\text{Cl}^5$. — Prismes transparents, bruns, orthorhombiques, sublimables dans un courant d'hydrogène à une température modérée, fusibles; tombe en déliquescence à l'air en donnant un liquide bleu. Se forme dans l'action du chlore sur le sesquioxyde de molybdène.

Sesquichlorure, Mo^3Cl^6 . Il s'obtient en chauffant le pentachlorure à 250° dans un courant d'hydrogène sec :



Le sesquichlorure est insoluble dans l'eau froide et dans l'acide chlorhydrique; l'acide sulfurique et l'acide azotique le dissolvent, en donnant une liqueur bleue devenant verte à chaud.

Le sesquichlorure chauffé dans un courant d'acide carbonique sec se dédouble en bichlorure fixe et en tétrachlorure volatil :



Le *bichlorure*, MoCl^2 , se présente sous la forme d'une poudre amorphe jaune, insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique, soluble dans l'alcool et l'éther, inaltérable à l'air.

Dissous à chaud dans l'acide chlorhydrique, il se dépose, par refroidissement, à l'état d'hydrate, $\text{MoCl}^2 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, cristallisé en longues aiguilles jaunes, ou d'hydrate $\text{MoCl}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$.

Les alcalis étendus dissolvent le bichlorure, en donnant à chaud un dépôt d'oxychlorure $\text{MoOCl}^4 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$.

Le *tétrachlorure*, MoCl^4 , qui se forme en même temps que le bichlorure par la décomposition du sesquichlorure, se sublime dans les parties froides du tube en une poudre cristalline brune, qui tombe en déliquescence au contact de l'air humide; l'acide sulfurique en dégage de l'acide chlorhydrique et le dissout avec une couleur bleue.

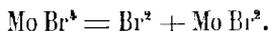
Le tétrachlorure une fois déposé ne peut être resublimé; il se double par la chaleur en sesquichlorure et pentachlorure :



Les *bromures de molybdène* offrent les mêmes types que les chlorures. Le sesquibromure et le tétrabromure prennent naissance dans l'action du brome sur le molybdène. C'est le sesquibromure qui se forme surtout; le tétrabromure provient du dédoublement de celui-ci en dibromure et tétrabromure. Le pentabromure n'existe pas.

Sesquibromure, $\text{Mo}^2 \text{Br}^6$. — Aiguilles déliées, noir-verdâtre, insolubles dans l'eau et l'acide chlorhydrique bouillant; les alcalis le convertissent en sesquihydrate.

Tétrabromure, MoBr^4 . — Aiguilles noires, brillantes, déliquescences, solubles en jaune brun dans l'eau. Sous l'influence de la chaleur, il fond et se volatilise en se décomposant partiellement :



Dibromure, MoBr^2 . — Masse orangée, infusible, insoluble dans l'eau et les acides, d'où les alcalis concentrés séparent du protoxyde de molybdène.

Les *oxychlorures* de molybdène répondent aux formules MoOCl^4 , $\text{MoO}^2 \text{Cl}^2$, $\text{Mo}^2 \text{O}^5 \text{Cl}^5$, $\text{Mo}^2 \text{O}^5 \text{Cl}^6$; ils rentrent par conséquent presque tous dans le type $\text{Mo}_v \text{X}^6$.

Combinaisons du tungstène avec les éléments halogènes.

Les chlorures de tungstène connus sont : TuCl^6 , TuCl^5 , TuCl^4 , TuCl^2 .

L'hexachlorure et le pentachlorure se forment simultanément par l'action du chlore sec sur le tungstène métallique ou sur l'azoture et le sulfure. On doit éviter toute trace d'humidité et d'oxygène, autrement il se formerait un oxychlorure. Le pentachlorure, plus volatil que l'hexachlorure, se sépare de celui-ci par sublimation fractionnée.

L'*hexachlorure*, qu'on peut aussi préparer en chauffant à 200° en

tube scellé l'acide tungstique anhydre avec du perchlorure de phosphore, se présente sous la forme de cristaux opaques d'un violet foncé presque noir, fusibles en un liquide rouge. Il est soluble dans le sulfure de carbone, d'où il cristallise en lames hexagonales; il fond à 276°, bout à 346°,7 en donnant une vapeur rouge-brun. L'eau bouillante le décompose en acide chlorhydrique et acide tungstique. L'air humide ne le modifie et ne le liquéfie que s'il contient de l'oxychlorure.

Le *pentachlorure* constitue des aiguilles noires ou une poudre verte, fusible à 248° et bouillant à 275°,6. L'eau le décompose rapidement en acide chlorhydrique et en oxyde bleu Tu^2O^5 .

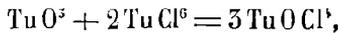
Les chlorures précédents chauffés en vapeur dans l'acide carbonique se convertissent en *tétrachlorure* $TuCl^4$. Poudre cristalline gris-brun, infusible, non volatile; il se décompose par la chaleur en bichlorure fixe et en pentachlorure volatil.

Le *bichlorure* $TuCl^2$ est une poudre amorphe grise, décomposable par l'eau en acide chlorhydrique et en acide tungstique, avec dégagement d'hydrogène. Se forme à l'abri de l'air par la décomposition pyrogénée du tétrachlorure.

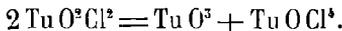
Les *oxychlorures* connus sont TuO^2Cl^3 et $TuOCl^4$.

TuO^2Cl^3 est infusible, volatil au-dessous du rouge, lentement décomposable par l'eau. Pour le préparer, on combine directement le chlore sec au bioxyde; l'union se fait avec dégagement de lumière; le produit se sublime en lamelles jaunes.

$TuOCl^4$ prend naissance lorsqu'on fait réagir l'hexachlorure sur l'acide tungstique,



ou par décomposition pyrogénée de l'oxychlorure TuO^2Cl^3 ,



Il est fusible à 210°, distille à 227°,5 en donnant une vapeur rouge et se sublime en longues aiguilles rouges.

Bromures de tungstène. — Les bromures de tungstène connus sont : $TuBr^5$, formé par l'union directe du métal avec le brome, et $TuBr^2$, formé par réduction du pentabromure par l'hydrogène, à la température de fusion du zinc.

Le pentabromure forme des cristaux brillants, rappelant l'iode, fusibles à 276°, distillant à 333° avec décomposition partielle; l'eau le convertit en oxyde bleu Tu^2O^5 .

Le bibromure constitue une masse cristalline colorée en bleu foncé presque noir.

On a aussi préparé les deux oxybromures $TuOBr^4$ et TuO^2Br^2 ,

formés dans des conditions analogues à celles qui conduisent aux oxychlorures.

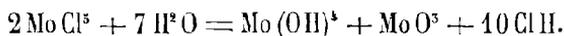
Combinaisons oxygénées du molybdène.

Trioxyde ou acide molybdique, MoO_3 . — Voir page 333.

Bioxyde de molybdène, MoO_2 . — Il prend naissance par la réduction de l'acide molybdique dans des conditions convenables.

Parmi les procédés indiqués, un des plus avantageux est celui de Debray, qui consiste à chauffer l'acide molybdique dans un mélange à volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, tel qu'il résulte de la décomposition de l'acide oxalique par l'acide sulfurique. Il se présente sous la forme d'une poudre cristalline rappelant par son aspect l'indigotine sublimée, insoluble dans l'eau et dans les acides. L'acide azotique, la potasse en fusion et la vapeur d'eau au rouge le transforment en acide molybdique. Le chlore s'y combine en donnant l'oxychlorure MoO_2Cl_2 .

Au bioxyde correspond un hydrate $\text{Mo}(\text{OH})_4$ insoluble dans les alcalis, soluble dans les acides, ressemblant au sesquioxyde de fer hydraté. Cet hydrate se précipite lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution de pentachlorure :



On peut aussi réduire par le molybdène métallique ou par le cuivre une solution chlorhydrique d'acide molybdique et précipiter par l'ammoniaque en excès la liqueur brune obtenue.

Sesquioxyde de molybdène, Mo^2O_3 . — L'hydrate $\text{Mo}^2(\text{OH})_6$ se sépare sous la forme d'un précipité noir lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque en excès à une solution acide de sesquichlorure, obtenue en réduisant par le zinc ou par l'amalgame de sodium une solution chlorhydrique d'acide molybdique.

A cet effet, on verse de l'acide chlorhydrique dans une solution de molybdate alcalin jusqu'à redissolution du précipité formé d'abord et on ajoute à la liqueur du zinc pur ou de l'amalgame de sodium; celle-ci devient successivement bleue, brune, et enfin noire. Ces diverses couleurs correspondent à la formation de divers oxydes : Mo^2O_3 , MoO_3 , et enfin Mo^3O_3 .

L'hydrate de sesquioxyde se dissout difficilement dans les acides avec une couleur noire; calciné à l'abri de l'air à une température modérée, il se change en sesquioxyde anhydre insoluble dans les acides et les alcalis.

Protoxyde, MoO . — N'est connu qu'à l'état d'hydrate $\text{Mo}(\text{OH})_2$ noir,

formé par l'action d'une solution de potasse concentrée sur le bichlorure.

Oxyde bleu intermédiaire, Mo^2O^5 . — Il peut être envisagé comme une combinaison d'acide molybdique et de bioxyde, et se prépare par voie humide ou par voie sèche : en traitant par le chlorure stanneux ou par tout autre réducteur, tel que le zinc, la solution chlorhydrique d'un molybdate alcalin, la liqueur devient d'abord bleue; par addition de sel marin, elle fournit un dépôt d'hydrate bleu soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'eau salée.

Par fusion d'un mélange de molybdate d'ammoniaque et de trichlorure de molybdène, on obtient une poudre brun-violacé contenant $\text{MoO}^3 \cdot 2\text{MoO}^2$, qui, chauffée à l'air, devient bleue en se convertissant en oxyde Mo^2O^5 .

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU TUNGSTÈNE. — On en connaît deux :

1° Le *trioxyde de tungstène* ou anhydride tungstique TuO^5 (voir page 343 et suivantes);

2° Le *bioxyde* ou *oxyde brun*, TuO^2 . — Poudre brune cristalline et cuivrée obtenue en réduisant à chaud l'acide tungstique par un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, au rouge sombre. On peut aussi réduire par l'hydrogène. Il se sépare par voie humide lorsqu'on met du zinc métallique au sein d'une solution de métatungstate de soude dans l'acide chlorhydrique. On lave à l'eau bouillie et on sèche dans un courant d'hydrogène ou d'azote.

Préparé par voie humide, il se dissout dans l'acide chlorhydrique avec une couleur pourpre; la potasse le dissout en dégageant de l'hydrogène et en donnant un tungstate.

Outre ces deux oxydes principaux, on connaît un oxyde *bleu intermédiaire*, $\text{Tu}^2\text{O}^5 = \text{TuO}^2 \cdot \text{TuO}^5$. Sa composition est du reste variable, la proportion d'acide tungstique associé au bioxyde pouvant être double ou triple de celle de la formule précédente. Les circonstances dans lesquelles il se forme sont : calcination à l'abri de l'air du tungstate ammonique; réduction de l'acide tungstique anhydre, à 250° , par l'hydrogène.

SULFURES DE MOLYBDÈNE. — Dans sa combinaison la plus sulfurée MoS^3 , le molybdène est octatomique.

1° *Bisulfure*, MoS^2 . — Il se trouve dans la nature, dans les terrains primitifs, sous la forme de masses lamelleuses noires, grasses au toucher et assez semblables au graphite. Le sulfure naturel est désigné sous le nom de *molybdénite*. Infusible et indécomposable par la chaleur, il s'oxyde à l'air, à chaud, et se convertit en acide molybdique. L'acide chlorhydrique ne l'attaque pas; l'acide nitrique le transforme, ainsi que l'eau régale, en acide molybdique, soufre et acide sulfurique.

2° *Trisulfure*, MoS^3 . — Rouge-brun, décomposable par la chaleur

en soufre et bisulfure. Les sulfures alcalins le dissolvent aisément et donnent des sulfomolybdates solubles et cristallisables, $\text{MoS}^3 \cdot \text{M}^2 \text{S}$, de couleur rouge.

Le trisulfure se prépare en traitant par l'hydrogène sulfuré ou par un sulfure alcalin une solution d'un molybdate alcalin et en précipitant par un acide la solution du sulfomolybdate ainsi obtenue.

Une solution de sulfomolybdate de potassium bouillie avec du trisulfure de molybdène se convertit en une solution contenant $\text{MoS}^4 \cdot \text{K}^2 \text{S}$, le trisulfure étant converti en bisulfure insoluble,



Le persulfomolybdate de potassium cristallise en lamelles rouge-rubis peu solubles à froid dans l'eau.

SULFURES DE TUNGSTÈNE. — 1° *Bisulfure*, TuS^2 . — Composé noir, à éclat métallique obtenu par combinaison directe du soufre avec le métal.

2° *Trisulfure*, TuS^3 . — Noir, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud, insoluble dans l'eau salée; très soluble dans les sulfures alcalins, avec lesquels il forme des sulfosels jaunes ou rouges $\text{TuS}^3 \cdot \text{M}^2 \text{S}$, cristallisables.

Pour le préparer, on dissout l'acide tungstique dans une solution d'un sulfure alcalin et on sépare le sulfure en neutralisant la liqueur par un acide.

Combinaisons de l'uranium.

L'uranium métallique, isolé pour la première fois, comme nous l'avons vu, tome I, page 613, par Peligot, a été tout récemment préparé sur une assez grande échelle par M. Moissan en réduisant l'oxyde d'urane par le charbon à la haute température (3000 à 3500°) de son four électrique.

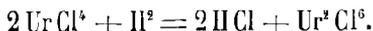
Cette heureuse circonstance permettra de mieux étudier les propriétés de ce métal, qui jusqu'ici n'avait été séparé qu'en petites quantités.

Chlorures et oxychlorures d'uranium. — Lorsqu'on chauffe au rouge, dans un courant de chlore sec, un mélange intime d'oxyde d'urane et de charbon, on voit se former deux chlorures: le moins riche en chlore UrCl^4 (tétrachlorure), qui est aussi le moins volatil, se condense à petite distance de la partie chauffée, sous la forme d'octaèdres réguliers, brillants, noirs ou vert foncé; l'autre UrCl^5 (pentachlorure) se réunit plus loin, en aiguilles plates de couleur rouge foncé.

Tétrachlorure, UrCl^4 . — Déliquescent et fumant à l'air, très soluble dans l'eau avec un grand dégagement de chaleur; la solution est vert-émeraude et ne peut être évaporée sans que le chlorure éprouve une

décomposition avec mise en liberté d'acide chlorhydrique. En raison de sa grande affinité pour l'eau, on doit le conserver en tubes scellés.

A chaud et sous l'influence de l'hydrogène, le tétrachlorure se convertit en sesquichlorure Ur^3Cl^6 :



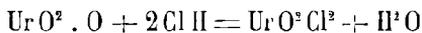
Il réduit facilement les sels d'or et d'argent.

Le tétrachlorure s'unit à l'ammoniaque sèche pour donner un composé ammoniacal, $3 UrCl^4 . 4 AzH^3$.

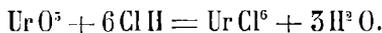
Pentachlorure, $UrCl^5$. — Déliquescent à l'air, en se transformant en un liquide jaune-verdâtre; se combine à l'eau avec dégagement de beaucoup de chaleur. Vers 120° il perd du chlore et se convertit en tétrachlorure; à 255° la décomposition est complète.

Oxychlorure d'uranium, UrO^3Cl^2 . — L'oxyde uraneux (ancien urane de Berzelius), qui, comme nous le verrons, joue le rôle de radical bivalent (uranyle), s'unit directement au chlore, au rouge, en donnant un oxychlorure UrO^3Cl^2 (chlorure d'uranyle) solide, cristallisé, jaune, très fusible et peu volatil, dont les vapeurs sont de couleur orangée.

Le chlorure d'uranyle se dissout dans l'eau avec une couleur jaune; il est également soluble dans l'alcool et dans l'éther. Par évaporation de la solution éthérée il cristallise en aiguilles jaunes, dont la composition répond à la formule $UrO^3Cl^2 . 2 C^4H^{10}O$. Sa solution aqueuse concentrée donne un hydrate cristallisé jaune $UrO^3Cl^2 . H^2O$. Pour préparer une solution aqueuse de chlorure d'uranyle il suffit de dissoudre l'oxyde jaune d'urane UrO^3 dans l'acide chlorhydrique. UrO^3 se comporte comme l'oxyde du radical UrO^2 . On a donc

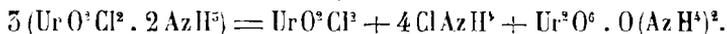


et non



On a décrit divers chlorures doubles d'uranyle, cristallisables, tels que $UrO^3Cl^2 . 2 KCl . 2 H^2O$.

Le chlorure d'uranyle en solution éthérée traité par l'ammoniaque sèche fournit un précipité jaune $UrO^3Cl^2 . 2 AzH^3 . C^4H^{10}O$ qui perd $C^4H^{10}O$ par dessiccation et que l'eau décompose en sel ammoniac, uranate d'ammoniaque et chlorure d'uranyle :

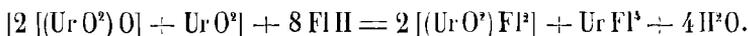


Bromure d'uranium et oxybromure. — On connaît un tétrabromure $UrBr^4$ et un oxychlorure UrO^3Br^2 . Ils correspondent aux composés

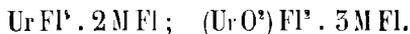
chlorés de formules analogues et prennent naissance dans les mêmes conditions; leurs propriétés sont semblables à celles des combinaisons chlorées.

Fluorure et oxyfluorure d'uranium. — L'oxyde intermédiaire $\text{Ur}^{\text{V}}\text{O}^8 = 2\text{UrO}^{\text{V}} \cdot \text{UrO}^{\text{V}}$, qui constitue le minéral d'urane connu sous le nom de *pechblende*, est énergiquement attaqué par l'acide fluorhydrique. On obtient une poudre verte insoluble qui constitue le fluorure uraneux UrFl^{I} et une solution jaune qui par évaporation laisse une masse amorphe presque incolore d'oxyfluorure hydraté, $\text{UrO}^{\text{V}}\text{Fl}^{\text{I}} \cdot \text{Aq}$.

On aurait



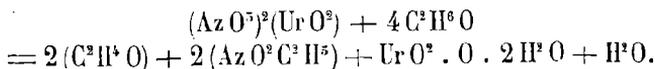
On a aussi décrit des fluorures et oxyfluorures doubles cristallisés, tels que



Oxydes d'uranium. — Les deux oxydes d'uranium les plus importants sont le trioxyde UrO^{V} et le bioxyde UrO^{IV} . Il en existe deux autres, que l'on envisage comme des oxydes intermédiaires : $\text{Ur}^{\text{V}}\text{O}^8$ ou $2\text{UrO}^{\text{V}} \cdot \text{UrO}^{\text{V}}$ et $\text{Ur}^{\text{IV}}\text{O}^8$ ou $\text{UrO}^{\text{IV}} \cdot \text{UrO}^{\text{IV}}$. Enfin, on a signalé l'existence de sels qui paraissent correspondre à un acide peruranique UrO^6 .

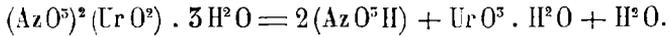
Trioxyde, oxyde uranique, oxyde d'uranyle, UrO^{V} ou $\text{UrO}^{\text{V}} \cdot \text{O}$. — Cet oxyde, le plus important parmi ceux que forme l'uranium, se présente sous la forme d'une poudre brun-chamois ou rouge-brique, suivant les conditions de sa formation. Il se comporte comme un acide en donnant des uranates, et comme une base en se combinant aux acides pour former des sels. La constitution de ces sels a ceci de particulier qu'ils résultent de la substitution à l'hydrogène basique de l'acide non du métal uranium, mais d'un radical oxygéné, bivalent UrO^{V} , l'uranyle. La constitution de l'azotate d'urane, par exemple, se représente par la formule $(\text{AzO}^{\text{V}})^{\text{I}} \cdot (\text{UrO}^{\text{V}})_n$; celle du chlorure par la formule $\text{Cl}^{\text{I}} \cdot (\text{UrO}^{\text{V}})_n$.

L'oxyde anhydre se prépare en décomposant l'hydrate uranique $(\text{UrO}^{\text{V}}) \cdot (\text{OH})^{\text{I}}$ à une température de 500° . Cet hydrate se prépare le mieux en évaporant à une douce chaleur une solution alcoolique de nitrate d'uranyle qui réagit sur l'alcool avec formation d'aldéhyde et d'éther nitreux, en laissant une masse spongieuse jaune, que l'on épuise par l'eau bouillante :



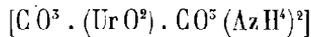
Séché à l'air, il renferme $\text{UrO}^{\text{V}} \cdot 2\text{H}^{\text{I}}\text{O}$; à 100° il perd $\text{H}^{\text{I}}\text{O}$ et se

convertit en hydrate $\text{UrO}^5 \cdot \text{H}^2\text{O}$ ou $(\text{UrO}^2)(\text{OH})^2$. On peut aussi décomposer l'azotate d'uranyle à une douce chaleur tant qu'il dégage des vapeurs acides et laver le résidu à l'eau bouillante :



Les solutions des sels d'uranyle précipités par un alcali ne donnent pas l'hydrate, mais un uranate alcalin insoluble.

L'oxyde anhydre résulte encore de la décomposition du nitrate d'uranyle, du carbonate double d'uranyle et d'ammoniaque



et de l'uranate d'ammoniaque $(\text{UrO}^5)^2 \cdot \text{O}(\text{AzH}^4)^2$, à une température de 250 à 300°.

Caractères des sels uraniques ou sels d'uranyle. — Les sels uraniques sont jaunes, souvent solubles dans l'alcool.

L'hydrogène sulfuré réduit les sels uraniques et les transforme en sels uraneux dont la solution est verte. Cette réduction se produit aussi avec les solutions alcooliques exposées à la lumière solaire.

Le sulfhydrate d'ammoniaque fournit un précipité noir de sulfure d'uranyle insoluble dans un excès de réactif. Cependant la solution du carbonate double uranico-ammonique ne se trouble pas sous l'influence du sulfhydrate d'ammoniaque.

Les alcalis précipitent en jaune les sels uraniques; le précipité est formé par un uranate alcalin insoluble dans un excès d'alcali, mais facilement soluble dans les carbonates alcalins.

Avec les carbonates et bicarbonates alcalins on a un précipité jaune, très soluble dans un excès de réactif, surtout dans le carbonate ammonique; ces solutions précipitent à nouveau par la potasse.

Le carbonate de baryte précipite entièrement à froid les solutions des sels d'uranyle.

Le cyanure jaune précipite les solutions uraniques en rouge brun foncé.

Le phosphate de soude ordinaire donne un précipité jaune, insoluble dans l'acide acétique. Sur ce fait est fondée une méthode de dosage volumétrique de l'acide phosphorique.

Avec le sel de phosphore et le borax les sels uraniques donnent une perle jaune à chaud et verte à froid dans la flamme oxydante; dans la flamme réductrice, les perles sont vertes à chaud et à froid et plus foncées. Ces caractères sont du reste communs à toutes les combinaisons de l'uranium. Est encore caractéristique le spectre d'absorption des solutions uraniques.

Sels d'uranyle. — Nous avons décrit plus haut le chlorure $(\text{UrO}^2)\text{Cl}^2$.

Azotate, $(\text{AzO}^5)^2(\text{UrO}^2) \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. — Beau sel jaune, cristallisant en volumineux prismes orthorhombiques. Les cristaux fondent à $59^{\circ},5$ et se décomposent facilement par la chaleur, comme nous l'avons déjà dit. Il se dissout dans la moitié de son poids d'eau froide; il est également soluble dans l'alcool et dans l'éther.

C'est à l'azotate d'uranyle que l'on aboutit d'abord dans le traitement du minerai et c'est de lui que l'on part pour former les autres combinaisons de l'uranium.

La pechblende que l'on trouve en Saxe est en grande partie (40 à 80 pour 100) constituée par l'oxyde intermédiaire Ur^7O^8 . Le minerai chauffé au rouge, puis refroidi brusquement, est réduit en poudre que l'on traite par l'acide azotique. Lorsque l'attaque est complète, on traite par l'eau, on évapore à sec et on reprend à nouveau le résidu par l'eau qui dissout le nitrate d'uranyle, en laissant un résidu de sulfate de plomb, d'oxyde et d'arséniate ferrique. Le liquide filtré jaune-verdâtre est concentré et amené à cristallisation. Les cristaux purifiés par une nouvelle cristallisation sont desséchés et traités par l'éther, qui ne dissout que l'azotate d'uranyle et le laisse cristalliser après évaporation. Les eaux mères aqueuses des premiers cristaux sont traitées par l'hydrogène sulfuré, après dilution préalable, filtrées et concentrées à nouveau.

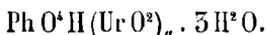
En calcinant fortement l'azotate d'urane, on obtient l'oxyde intermédiaire Ur^5O^8 pur.

Sulfate d'uranyle, $\text{SO}^4(\text{UrO}^2) \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — Sel jaune, très soluble dans l'eau (10 parties d'eau dissolvent 21,6 parties de sel à la température ordinaire), soluble dans l'alcool, cristallise difficilement.

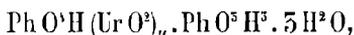
Il se prépare par l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure ou sur l'azotate d'uranyle.

On a aussi décrit un sulfate acide $\text{SO}^4(\text{UrO}^2) \cdot \text{SO}^4\text{H}^2$ et un pyrosulfate $\text{S}^2\text{O}^7(\text{UrO}^2)$.

Phosphates d'uranyle. — Le phosphate hydraté qui se précipite lorsqu'on mélange des solutions de phosphate de soude ordinaire et de sel d'uranyle, en ayant soin de neutraliser les acides minéraux libres par un excès d'acétate de soude additionné d'acide acétique, a pour formule



L'oxyde d'uranyle traité par l'acide phosphorique normal donne, outre ce sel insoluble, un phosphate soluble acide,



qui cristallise.

On a aussi décrit divers phosphates doubles, tels que



Le minéral d'urane connu sous le non d'*autunite* est un phosphate double d'uranyle et de calcium, $[\text{Ph O}^{\cdot} (\text{Ur O}^{\cdot})]_2 \text{Ca}_n \cdot 8 \text{H}^{\cdot} \text{O}$.

Carbonates d'uranyle. — En précipitant les sels d'uranyle par les carbonates alcalins on obtient des carbonates doubles. Ceux-ci se forment aussi et se préparent facilement en évaporant à une douce chaleur la solution d'un uranate alcalin dans un bicarbonate alcalin.

Le sel double potassique $\text{CO}^{\cdot} (\text{Ur O}^{\cdot}) \cdot \text{CO}^{\cdot} \text{K}^{\cdot}$ se sépare en croûtes cristallines jaunes; il est peu soluble dans l'eau (4 parties pour 100 d'eau).

Le carbonate ammonique double $\text{CO}^{\cdot} (\text{Ur O}^{\cdot}) \cdot \text{CO}^{\cdot} (\text{Az H}^{\cdot})_2$ se sépare par refroidissement de ses solutions chaudes en cristaux clinorhombiques jaunes, solubles dans 20 parties d'eau.

Uranates. — Les combinaisons salines dans lesquelles le trioxyde d'uranium joue le rôle d'acide ont pour formule générale $\text{Ur}^{\cdot} \text{O}^{\cdot} \cdot \text{M}^{\cdot} \text{O}$ ou $2 \text{Ur O}^{\cdot} \cdot \text{M}^{\cdot} \text{O}$. Elles sont généralement de couleur jaune, insolubles dans l'eau et solubles dans les acides.

Les uranates alcalins de potassium et de sodium ont une couleur orangée et se forment par addition de potasse ou de soude caustiques à un sel d'uranyle, ou par fusion du trioxyde avec l'alcali. L'uranate de sodium employé dans la coloration du verre (jaune ou orange d'urane) se prépare en précipitant par l'acide sulfurique ou par la soude une solution de carbonate double de soude et d'uranyle.

L'uranate d'ammonium est peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'ammoniaque.

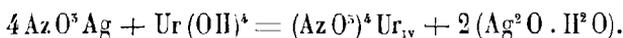
En précipitant par l'ammoniaque un mélange de sel d'uranyle et d'un autre sel métallique, on obtient des uranates métalliques.

Bioxyde d'uranium, oxyde uraneux, uranyle, Ur O². — Poudre cristalline rouge-brun ou poudre brune que l'on obtient en réduisant par l'hydrogène au rouge le chlorure double $\text{Ur O}^{\cdot} \text{Cl}^{\cdot} \cdot 2 \text{Cl K}$ et en reprenant par l'eau, ou en réduisant l'oxyde uranique par le charbon ou l'hydrogène à température élevée; dans ce cas il est pyrophorique et se convertit en oxyde intermédiaire $\text{Ur}^{\cdot} \text{O}^{\cdot}$.

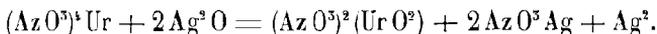
Le bioxyde d'uranium, qui dans les sels uraniques fonctionne comme un métal bivalent, peut former des sels dans lesquels l'uranium joue le rôle de radical tétravalent. Tels sont les tétrachlorure et tétrabromure d'uranium, le sulfate uraneux $(\text{SO}^{\cdot})_2 \cdot \text{Ur}_{\text{IV}}$. Les sels uraneux sont verts et se dissolvent en vert dans l'eau; les alcalis caustiques séparent de leurs solutions un hydrate floconneux rouge-brun, devenant noir par ébullition, facilement soluble dans les acides étendus.

L'hydrate uraneux mis en contact avec une solution de nitrate d'argent

fournit d'abord un précipité d'oxyde d'argent avec production d'azotate uraneux :



L'oxyde d'argent transforme aussitôt l'azotate uraneux en azotate d'uranyle, avec mise en liberté d'argent métallique :



Ceci explique le fait, curieux en apparence, du déplacement d'un métal par un oxyde.

Sous l'influence de l'action oxydante de l'air et d'autres agents oxydants, tels que l'acide azotique, etc., les sels uraneux se transforment en sels uraniques. Réciproquement les sels uraniques peuvent être convertis en sels uraneux au moyen des réducteurs : hydrogène sulfuré, zinc et acide chlorhydrique, alcool sous l'influence de la lumière.

Le *sulfate uraneux*, $(\text{SO}^4)^2 \text{Ur}$, s'obtient en cristaux contenant 4 ou 8 molécules d'eau, suivant qu'on le fait cristalliser dans l'alcool aqueux ou dans l'eau. On le prépare facilement en dissolvant l'oxyde intermédiaire Ur^3O^8 dans de l'acide sulfurique et en ajoutant de l'alcool. Il se précipite du sulfate uraneux et il reste en solution du sulfate uranique. Cette dernière solution exposée à la lumière solaire se réduit et dépose une nouvelle quantité de sulfate uraneux qui, recristallisé dans l'eau acidulée, se dépose en prismes orthorhombiques à 8 molécules d'eau.

Oxyde vert intermédiaire, Ur^3O^8 . — Poudre veloutée d'un vert foncé, obtenue par la calcination modérée de l'oxyde uranique ($3\text{UrO}^3 = \text{O} + \text{Ur}^3\text{O}^8$), ou par grillage du bioxyde. Il est soluble dans les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés, difficilement soluble dans les acides étendus. Cet oxyde forme la base de la pechblende.

Oxyde noir intermédiaire, Ur^2O^5 . — Se forme lorsqu'on calcine fortement l'oxyde vert.

Le sesquichlorure d'uranium dissous donne avec l'ammoniaque un précipité jaune-verdâtre d'un hydrate qui décompose l'eau avec dégagement d'hydrogène, et dont la composition doit répondre à la formule $\text{Ur}^2\text{O}^5 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$.

En ajoutant de l'eau oxygénée à une solution d'azotate uraneux on obtient un précipité jaunâtre qui renferme $\text{UrO}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, et qui se dissout dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore. Les alcalis le dédoublent en oxyde uranique et en un peruranate alcalin :



SULFURE ET OXSULFURE D'URANIUM. — *Bisulfure*, UrS^2 . — Corps amorphe ou cristallin, noir, obtenu par l'action du soufre en vapeur sur le métal, ou de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure $UrCl^4$.

En s'oxydant à l'air humide, il se convertit en sulfure d'uranyle UrO^2S . Ce dernier se précipite en flocons bruns, lorsqu'on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque à une solution d'azotate d'uranyle; le précipité est soluble dans un excès de sulfhydrate d'ammoniaque.

FIN DU TOME SEPTIÈME.

ADDITION.

La théorie des valences fractionnées que j'ai développée dans ce volume et que je professe depuis plus de douze ans dans mon Cours du Collège de France, sans avoir publié à cet égard autre chose qu'un seul article, paru dans la Revue générale des Sciences (1892), avait été présentée en juin 1881 à la Société royale d'Édimbourg par M. William Burham. Je n'ai eu connaissance de cette publication que par une lettre que m'a adressée l'auteur après le tirage des bonnes feuilles contenant la théorie en question.

Cette addition est le seul moyen qui me reste de rendre justice à qui de droit.

Nous nous sommes rencontrés, M. Burham et moi, d'une façon tout à fait indépendante dans une même pensée; mais la priorité de publication lui revient de droit.

P. SCHUTZENBERGER.

TABLE DES MATIÈRES

LIVRE HUITIÈME

COMBINAISONS MÉTALLIQUES

PRÉLIMINAIRES

Définition générale des combinaisons métalliques	1	Fluorures	106
Classification des métaux	3	Fluosels	108
		Chlorures	113
		Bromures	119
		Iodures	122
		Cyanures	126
		Cyanures doubles	129
		Ferrocyanures	132
		Nitroprussiates	136
		Cobalticyanures	137
		Platinocyanures	138
		Osmiocyanures	138
		Sulfocyanures	139
		Iso-sulfocyanures	141
		Sels oxygénés	142
		Hydrates	142
		Azotates	146
		Azotites ou nitrites	150
		Hypoazotites	153
		Nitrures	154
		Chlorates	160
		Hyperchlorates	163
		Chlorites	164
		Hypochlorites	165
		Bromates	167
		Hypobromites	169
		Iodates	169
		Periodates	171
		Iodites	176
		Hypoiodites	176
		Sels oxygénés du soufre	176
		Sulfates	176
		Pyrosulfates	186
		Sulfates basiques	187
		Sulfites	187
		Hydrosulfites	195
		Hyposulfites	200
CHAPITRE PREMIER			
GÉNÉRALITÉS SUR LES SELS MÉTALLIQUES.			
Propriétés physiques et organoleptiques des sels	9		
Solubilité des sels	10		
Influence réciproque qu'exercent les sels sur leurs solubilités	11		
Abaissement du point de congélation des solutions salines. Cryoscopie	15		
Pression osmotique des solutions	28		
Conductibilité électrique des sels, des acides et des bases dissous dans l'eau	37		
Théorie de la dissociation des électrolytes dissous	45		
Action des acides sur les bases et sur les sels. — Action des bases sur les sels. — Action des sels sur les sels	61		
I. Action d'un acide sur une base	64		
II. Action d'un acide sur un sel	74		
III. Action des bases sur les sels	77		
IV. Action des sels sur les sels	84		
doubles décompositions	89		
action réciproque des sels solubles et des sels insolubles	97		
Eau de cristallisation	101		
CHAPITRE II			
DES DIVERSES CLASSES DE SELS.			
Caractères généraux. — Modes de formation	106		

Hyposulfates ou dithionates.	202	Vanadites ou hypovanadates.	300
Hyposulfates monosulfurés ou tri-		Acide niobique et niobates.	301
thionates.	207	Acide tantalique et tantalates.	304
Tétrathionates.	210	Borates.	306
Pentathionates ou hyposulfates tri-		Acide chromique. — Chromates.	317
sulfurés.	212	Acide manganique. — Manganates.	326
Sels sulfoazotés.	213	Acide permanganique. — Perman-	
Sulfhydrates.	217	ganates.	328
Nitrosulfures.	225	Acide molybdique. — Molybdates.	
Persulfates.	229	— Phosphomolybdates.	353
Sels oxygénés du sélénium.	232	Acide phosphomolybdique. — Phos-	
Séléniates.	232	phomolybdates.	359
Sélérites.	233	Acide arséniomolybdique. — Arsé-	
Séléniures métalliques.	235	niomolybdates.	342
Tellurates.	237	Acide tungstique. — Tungstates.	343
Tellurites.	238	Acide métatungstique. — Méta-	
Phosphates.	259	tungstates.	350
Pyrophosphate de sodium.	244	Composés suroxygénés du molybdène	
Métaphosphate de sodium.	245	et du tungstène.	352
Phosphates de lithine.	247	Carbonates.	354
Phosphates d'ammoniaque.	247	Silicates.	370
Sel de phosphore.	248	Acides silicotungstiques et sili-	
Phosphates barytiques.	248	cotungstates.	377
Phosphate de strontiane.	250	Acide tungstosilicique. — Tungsto-	
Phosphates calciques.	250	silicates.	385
Pyrophosphate de chaux.	252	Acide silicodécitungstique.	387
Phosphates de magnésie.	253	Acide silicomolybdique et silico-	
Phosphates d'alumine.	254	molybdates.	388
Phosphates de glucine.	254	Acides borotungstiques et boro-	
Phosphates manganeux.	255	tungstates.	390
Phosphate ferreux.	256	Acide titanique et titanates.	394
Phosphates ferriques.	257	Titanates métalliques.	396
Phosphate de cobalt.	257	Acide stannique et stannates.	400
Phosphates de nickel.	258	Acide métastannique et métastan-	
Phosphates d'urane.	258	nates.	402
Phosphate de chrome.	258	Zirconates.	408
Phosphate de zinc.	258		
Phosphates de cadmium.	259		
Phosphates de cuivre.	259		
Phosphates de plomb.	259		
Phosphates d'étain.	260		
Phosphates mercuriques.	260		
Phosphates mercureux.	260		
Phosphates d'argent.	261		
Phosphites.	264		
Hypophosphites.	265		
Acide hypophosphorique et hypo-			
phosphates.	269		
Arséniates.	273		
Arsénites métalliques.	278		
Acide antimonique et antimoniates.	283		
Acide antimonieux. — Antimonites.	286		
Hyposulfarsénites, sulfarsénites, sul-			
farséniates, sulfantimonites, sulf-			
antimoniates.	287		
Acide bismuthique. — Bismuthates.	291		
Acide vanadique et vanadates.	291		
Vanadates métalliques.	293		
Vanadates acides; di- et trivana-			
dates.	298		

CHAPITRE III

COMBINAISONS DES MÉTAUX ALCALINS.

Chlorures alcalins.	409
Chlorure de potassium.	409
— de sodium.	421
— de lithium.	427
— de rubidium.	429
— de césium.	432
— d'ammonium.	432
Bromures alcalins.	435
Bromure de potassium.	455
— de sodium.	435
Iodures alcalins.	436
Iodure de potassium.	436
— de sodium.	438
— d'ammonium.	438
— d'ammonium iodé.	438
Fluorures alcalins.	439
Fluorure de potassium.	439
Fluorhydrate de fluorure de potas-	
sium.	439

Fluorure de sodium.	439	Bisulfate de soude.	471
Fluorhydrate de fluorure de sodium.	439	Sulfites et hyposulfites alcalins	471
Fluorure d'ammonium.	440	Sulfite de soude.	471
Fluorhydrate de fluorure d'ammonium.	440	Bisulfite et anhydrosulfite.	471
Cyanures alcalins.	440	Hyposulfite de soude.	471
Cyanure de potassium.	440	Carbonates alcalins.	472
— de sodium.	442	Carbonate de potasse neutre.	472
— d'ammonium.	442	— de soude.	472
Sulfocyanures alcalins.	442	Borates alcalins.	481
Sulfocyanure de potassium.	442	Borax.	481
— de sodium.	443	Combinaisons des métaux alcalino-terreux	482
— d'ammonium.	443	Chlorure de calcium.	482
Ferrocyanures, ferricyanures, nitroprussiates alcalins.	444	— de strontium.	483
Ferrocyanure de potassium.	444	— de baryum.	484
— de sodium.	450	— de magnésium.	484
Ferrocyanures doubles de potassium et de sodium.	450	Iodure de calcium.	485
Ferrocyanure d'ammonium.	451	Fluorure de calcium, spath fluor, fluorine.	485
Ferricyanure de potassium.	451	Ferrocyanure de calcium.	486
— de sodium.	451	Ferricyanure de calcium.	487
— d'ammonium.	452	Ferrocyanure de baryum.	487
Nitroprussiates.	452	Oxydes et hydrates d'oxydes des métaux alcalino-terreux.	487
Nitroprussiate de potassium.	453	Protoxyde de calcium.	487
— de sodium.	453	Bioxyde de calcium.	489
— d'ammonium.	453	Protoxyde de baryum.	490
Oxydes et hydrates d'oxydes de potassium.	455	Hydrate barytique.	490
Peroxyde.	454	Bioxyde de baryum.	491
Protoxyde.	454	Protoxyde de strontium. Strontiane.	493
Hydrate d'oxyde, hydrate de potasse, potasse caustique.	454	Hydrate de strontiane.	493
Oxydes et hydrates d'oxydes de sodium.	457	Peroxyde de strontium.	493
Peroxyde de sodium.	457	Magnésie ou protoxyde de magnésium.	494
Protoxyde de sodium.	458	Hydrate de magnésium.	494
Hydrate de soude, soude caustique.	458	Sels oxygénés des métaux alcalino-terreux.	495
Oxydes et hydrates d'oxydes de lithium.	459	Nitrate de chaux.	495
Hydrate de lithium.	460	— de strontiane.	496
Oxydes et hydrates d'oxydes de rubidium, de césium et d'ammonium.	461	— de baryte.	496
Hydrate de rubidium.	461	— de magnésie.	496
— de césium.	461	Sulfate de chaux.	496
— d'ammonium.	461	Bisulfate de chaux.	499
Azotates ou nitrates alcalins.	462	Sulfate double de chaux et de soude.	499
Azotate de potasse.	462	Sulfate de baryte.	499
— de soude.	464	— de strontiane.	500
Nitrate de lithium.	466	Bisulfate de baryte.	500
— de rubidium.	466	Sulfate de magnésie.	500
— de césium.	466	Composés halogènes des métaux bivalents, glucinium, zinc, manganèse, ferrosium, cobalt, nickel, cadmium, cuivre, mercure, plomb, stannosum.	502
— d'ammonium.	466	Chlorure de glucinium.	502
Chlorates alcalins.	467	Bromure de glucinium.	502
Chlorate de potasse.	467	Iodure de glucinium.	502
— de soude.	467	Fluorure de glucinium.	503
— d'ammonium.	468	Chlorure de zinc.	503
Sulfates alcalins.	468	Bromure de zinc.	503
Sulfate de potassium.	468	Iodure de zinc.	503
Bisulfate de potasse.	469		
Pyrosulfate de potasse.	469		
Sulfate de sodium neutre.	469		

Fluorure de zinc.	504	Azotate ferreux.	557
Chlorure manganese.	504	— de nickel.	557
Bromure de manganèse.	505	— de cobalt.	558
Iodure de manganèse.	505	— de cadmium.	558
Fluorure de manganèse.	505	— de cuivre.	558
Chlorure ferreux.	505	— mercurique.	558
Bromure ferreux.	506	— de plomb.	559
Iodure ferreux.	506	— stanneux.	559
Fluorure ferreux.	506	Sulfates des métaux biatomiques.	540
Chlorure de nickel.	506	Sulfate de glucine.	540
Bromure de nickel.	507	— de zinc.	540
Iodure de nickel.	507	— manganese.	541
Fluorure de nickel.	507	— doubles.	542
Chlorure de cobalt.	507	— ferreux.	542
Bromure de cobalt.	507	— de nickel.	543
Iodure de cobalt.	507	— de cobalt.	543
Fluorure de cobalt.	507	— de cadmium.	545
Chlorure de cadmium.	508	— cuivrique.	546
Bromure de cadmium.	508	— mercurique.	547
Iodure de cadmium.	508	— de plomb.	547
Fluorure de cadmium.	508	Combinaisons monovalentes des métaux	
Chlorure cuivrique.	508	lourds.	518
Bromure cuivrique.	509	Composés cuivreux.	549
Fluorure de cuivre.	509	Chlorure cuivreux.	549
Chlorure mercurique.	509	Bromure cuivreux.	551
Bromure de mercure.	511	Iodure cuivreux.	551
Iodure de mercure.	511	Fluorure cuivreux.	551
Fluorure mercurique.	512	Oxyde cuivreux.	551
Chlorure de plomb.	512	Composés mercuraux.	552
Iodure de plomb.	513	Chlorure mercuraux.	552
Fluorure de plomb.	513	Bromure mercuraux.	554
Chlorure stanneux.	513	Iodure mercuraux.	554
Bromure stanneux.	514	Fluorure mercuraux.	554
Iodure stanneux.	515	Oxyde mercuraux.	554
Fluorure stanneux.	515	Azotate mercuraux.	555
Oxydes et hydrates d'oxydes des métaux		Sulfate mercuraux.	555
bivalents.	515	Combinaisons thalleuses.	556
Oxyde de glucinium.	515	Protochlorure de thallium.	556
— de zinc.	517	Bromure thalleux.	556
Hydrate de zinc.	518	Iodure thalleux.	556
Oxydes de manganèse.	519	Fluorure thalleux.	557
Protoxyde de manganèse.	519	Protoxyde de thallium.	557
Hydrate manganese.	520	Azotate thalleux.	558
Bioxyde de manganèse.	521	Sulfate thalleux.	558
Protoxyde de fer, oxyde ferreux.	523	Composés argentiques.	559
Protoxyde de nickel.	524	Chlorure d'argent.	559
Hydrate de nickel.	525	Sous-chlorure d'argent.	560
Oxyde de cobalt.	526	Bromure d'argent.	560
Hydrate de cobalt.	526	Iodure d'argent.	560
Oxyde de cadmium.	527	Fluorure d'argent.	561
Oxyde cuivrique.	528	Oxyde d'argent.	561
Hydrate cuivrique.	529	Azotate d'argent.	562
Oxyde mercurique.	530	Nitrite ou azotite d'argent.	563
Oxyde de plomb.	533	Sulfate d'argent.	563
Hydrate de plomb.	534	Sous-oxyde d'argent.	564
Protoxyde d'étain, oxyde stanneux.	535	Combinaisons de l'or fonctionnant comme	
Hydrate stanneux.	535	élément monovalent.	564
Azotates des métaux bivalents.	536	Protochlorure d'or.	564
Azotate de glucinium.	536	Protoioduré d'or.	564
— de zinc.	537	Cyanure d'or.	564

Oxydule d'or.	565	Chromites.	592
Combinaisons des métaux trivalents.	565	Terres rares.	593
<i>Premier sous-groupe.</i>			
I. Chlorures, bromures, iodures, fluorures.	565	I. Traitement de la cécrite; extraction des terres rares (oxydes de cérium, de lanthane, de praséodyme et de néodyme).	595
Chlorure d'aluminium.	565	Attaque du minerai.	595
Bromure d'aluminium.	567	Procédé Mosander pour isoler l'oxyde de cérium.	597
Iodure d'aluminium.	567	Procédé Debray.	597
Fluorure d'aluminium.	568	Séparation du lanthane exempt de didyme.	598
Sesquichlorure de chrome ou chlorure chromique.	569	Procédé Mosander.	598
Bromure chromique.	570	Méthode de M. Auer de Welsbach.	600
Iodure chromique.	570	II. Traitement de l'orthite de Stromboë et de Hitteros.	605
Fluorure chromique.	570	Extraction et séparation des terres du groupe de l'yttria.	608
Chlorure ferrique, sesquichlorure de fer.	570	Terres du groupe cérique et leurs sels.	611
Bromure ferrique.	572	Oxydes de cérium.	611
Iodure ferrique.	572	Sesquioxyde de cérium.	612
Fluorure ferrique.	572	Azotate cérique.	612
Chlorure manganique.	572	Sulfate cérique.	613
Bromure et iodure manganiques.	573	Séléniate cérique.	614
Fluorure manganique.	573	Carbonate cérique.	614
Chlorure cobaltique.	573	Oxalate cérique.	614
Bromure, iodure et fluorure cobaltiques.	573	Phosphates cériques.	615
Chlorure de cérium.	573	Bioxyde de cérium.	615
Bromure de cérium.	574	Sulfate cérique.	616
Iodure de cérium.	574	Azotate cérique.	616
Fluorure de cérium.	574	Oxyde et sels de lanthane.	616
Chlorure de lanthane.	574	Oxyde de lanthane.	616
Bromure de lanthane.	575	Sulfate de lanthane.	616
Fluorure de lanthane.	575	Azotate de lanthane.	617
Chlorure de didyme.	575	Oxalate de lanthane.	617
Bromure de didyme.	575	Carbonate de lanthane.	617
Fluorure de didyme.	575	Formiate de lanthane.	617
Chlorure d'yttrium.	575	Oxyde et sels de didyme.	617
Bromure d'yttrium.	576	Oxyde de didyme.	617
Iodure d'yttrium.	576	Azotate de didyme.	618
Fluorure d'yttrium.	576	Sulfate de didyme.	618
Chlorure d'erbium.	576	Carbonate de didyme.	618
Bromure d'erbium.	576	Formiate de didyme.	619
Iodure d'erbium.	576	Oxydes et sels d'yttrium, d'erbium, d'ytterbium, etc.	619
Fluorure d'erbium.	576	Yttria ou oxyde d'yttrium.	619
Chlorure de scandium.	576	Azotate d'yttria.	619
Chlorure de samarium.	576	Sulfate d'yttria.	619
II. Sesquioxides des métaux trivalents du premier sous-groupe	576	Carbonate d'yttria.	619
Oxyde d'aluminium.	577	Oxalate d'yttria.	619
Hydrates d'alumine.	577	Erbine.	619
Sesquioxyde ou peroxyde de fer.	581	Ytterbine.	619
Hydrates ferriques.	582	Scandine.	620
Oxyde salin, oxyde de fer magnétique.	584	<i>Deuxième sous-groupe.</i>	
Ferrites.	586	Gallium, indium, thallium.	620
Sesquioxyde de manganèse.	587	Composés halogéniques.	621
Sesquioxyde de cobalt.	588	Chlorures de gallium.	621
Sesquioxyde de chrome.	589	Chlorure d'indium.	622
Hydrates de chrome.	590		

Chlorure thallique ou perchlorure de thallium.	622	Oxydes de plomb.	634
Sesquichlorure de thallium.	622	Minium.	636
Oxydes et hydrates d'oxydes.	622	Oxydes de titane.	636
Oxyde de gallium.	622	Oxydes de germanium.	637
Oxyde d'indium.	623	Oxyde de zirconium.	637
Oxyde thallique.	624	Thorine ou bioxyde de thorium.	640
Oxysels de gallium.	624	5° Sulfures des métaux tétravalents.	642
Sulfate.	624	Bisulfure d'étain.	642
Azotate.	625	Protosulfure d'étain.	643
Oxysels d'indium.	625	Sulfures de plomb.	643
Sulfates.	625	Sulfure de titane.	644
Azotate.	625	Sulfures de germanium.	644
Oxysels thalliques.	625	4° Sels oxygénés des métaux tétravalents.	644
Sulfates.	625	Azotate stannique.	644
Azotate thallique.	626	Sulfate stannique.	644
Combinaisons de l'or fonctionnant comme métal trivalent.	626	Combinaisons titaniques.	644
Trichlorure d'or.	626	Azotate de zirconium.	645
Tribromure d'or.	626	Sulfate de zirconium.	645
Triiodure d'or.	627	Hyposulfite de zirconium.	645
Oxyde aurique.	627	Silicate de zirconium.	645
Aurate de potasse.	628	Azotate de thorium.	645
Combinaisons ammoniacales.	628	Sulfates de thorium.	645
Sels de bismuth.	628	Carbonate de thorium.	646
Azotate de bismuth.	629	Silicate de thorium.	646
Sulfates de bismuth.	629		
Combinaisons des métaux tétravalents.	630		
		<i>Deuxième groupe : Platine, iridium, palladium, rhodium, osmium, ruthénium.</i>	
<i>Premier groupe : Étain, plomb, titane, germanium, zirconium, thorium.</i>		1° Combinaisons chlorées, bromées, iodées.	646
1° Combinaisons halogéniques de la forme MX^4	630	Tétrachlorure de platine.	647
Tétrachlorure d'étain.	630	Bichlorure de platine.	648
Tétrabromure d'étain.	631	Bromure platinique.	649
Chlorobromures d'étain.	631	Bromure platinéux.	649
Iodure stannique.	631	Iodure platinique.	649
Tétrachlorure de plomb.	631	Iodure platinéux.	650
Tétrachlorure de titane.	631	Tétrachlorure de palladium.	650
Tétrabromure de titane.	632	Chlorure palladeux.	650
Tétraiodure de titane.	632	Bromure palladique.	651
Tétrafluorure de titane.	632	Bromure palladeux.	651
Chlorure de zirconium.	632	Iodure palladique.	651
Bromure de zirconium.	632	Iodure palladeux.	651
Fluorure de zirconium.	632	Tétrachlorure d'iridium.	651
Chlorure de thorium.	632	Sesquichlorure d'iridium.	652
Fluorure de thorium.	633	Tétrabromure d'iridium.	652
Germanium et combinaisons halogéniques.	633	Sesquibromure d'iridium.	652
Germanium.	634	Tétraiodure d'iridium.	653
Chlorures de germanium.	634	Sesquiodure d'iridium.	653
Bromure germanique.	634	Tétrachlorure de rhodium.	653
Iodure germanique.	634	Sesquichlorure de rhodium.	653
Fluorure germanique.	634	Tétrachlorure d'osmium.	654
2° Oxydes et hydrates d'oxydes des métaux tétravalents de la forme MO^2	634	Sesquichlorure d'osmium.	655
Oxydes d'étain.	634	Bichlorure d'osmium.	655
		Tétrachlorure de ruthénium.	655
		Sesquichlorure de ruthénium.	655
		Bichlorure de ruthénium.	656
		2° Combinaisons oxygénées des métaux du groupe platinique.	656

Combinaisons oxygénées du platine	656	Sels de rhodium	676
Bioxyde de platine	656	Azotate de rhodium	677
Protoxyde de platine	657	Sels de ruthénium	677
Combinaisons oxygénées du palladium	658	Sulfate ruthénique	677
Bioxyde de palladium	658	Sulfite double ruthéneux	677
Protoxyde de palladium	658	Composés ammoniacaux des métaux du groupe platinique	677
Sous-oxyde de palladium	659	I. Composés ammoniacaux du platine	677
Combinaisons oxygénées de l'iridium	659	Conditions de formation des combinaisons ammonioplatiniques	679
Bioxyde d'iridium	659	1° Combinaisons platosammoniacées	679
Sesquioxyde d'iridium	659	2° Combinaisons platinammoniacées	682
Combinaisons oxygénées du rhodium	660	3° Combinaisons diplatinammoniacées	684
Bioxyde de rhodium	660	Étude particulière des principales combinaisons ammonioplatinées	684
Sesquioxyde de rhodium	661	1° Composés de platosammonium α	684
Protoxyde de rhodium	661	Chlorure, azotate, iodure	684
Combinaisons oxygénées de l'osmium	662	Sulfate, hydrate d'oxyde, oxyde	685
Anhydride osmique, acide osmique	662	2° Composés de platosammonium β	685
Trioxyde d'osmium	664	Chlorate, azotate, sulfate	685
Bioxyde d'osmium	664	3° Composés du type Pt 3(AzH ³)X ²	685
Sesquioxyde d'osmium	665	Chlorure, azotate, sulfate	685
Protoxyde d'osmium	665	4° Composés du type Pt 4(AzH ³)X ³ ; premiers sels de Reiset	685
Combinaisons oxygénées du ruthénium	666	Chlorure, azotate, sulfate, hydrate	686
Peroxyde ou tétroxyde de ruthénium	666	5° Combinaisons de platinammonium α ; sels de Gerhardt Pt 2(AzH ³)X ⁴	686
Acide perruthénique, perruthénates	668	Chlorure, azotate basique, hydrate, sulfate	687
Trioxyde de ruthénium, acide ruthénique	669	6° Combinaisons de platinammonium β ; sels de Blomstrand et de Clève	687
Bioxyde de ruthénium	670	Chlorure, azotate, sulfate basique	687
Sesquioxyde de ruthénium	671	7° Combinaisons du type Pt 3(AzH ³)X ⁴	687
Protoxyde de ruthénium	671	Chlorure, azotate bibromé, sulfate bibromé	688
3° Combinaisons sulfurées du groupe platinique	672	8° Composés du type Pt 4(AzH ³)X ⁴ ; sels de Gros, de Raewsky, de Clève	688
Bisulfure de platine	672	Chlorure, azotates, azotates chlorés, sulfates	688
Protosulfure	672	9° Composés du type Pt 4(AzH ³)X ⁶	690
Bisulfure de palladium	673	10° Composés du type Pt 8(AzH ³)X ⁶	690
Protosulfure de palladium	673	II. Composés ammoniacaux du pal-	
Bisulfure d'iridium	673		
Sesquisulfure d'iridium	674		
Sesquisulfure de rhodium	674		
Protosulfure de rhodium	674		
Tétrasulfure d'osmium	674		
Bisulfure de ruthénium	674		
4° Sels oxygénés des métaux du groupe du platine	674		
Sels platiniques. — Azotate	674		
Sulfate	675		
Sels platineux. — Sulfite	675		
Sels palladiques	675		
Sels palladeux. — Azotate	675		
Sulfate	675		
Sulfite sodico-palladeux	676		
Sels sesquiritidiques. — Sulfite	676		
Azotite sesquiritidique	676		
Sels irideux	676		

Iridium.	691	Ients.	715
III. Composés ammoniacaux de l'iridium.	692	Sulfures de vanadium.	715
IV. Composés ammoniacaux du rhodium.	695	Sulfure de niobium.	715
V. Composés ammoniacaux de l'osmium.	695	Sulfure de tantale.	715
VI. Composés ammoniacaux du ruthénium.	695	Azotures des métaux pentavalents.	
Combinaisons du chlorure platiné avec l'oxyde de carbone.	696	Ients.	715
Chloroplatinites de carbonyle.	696	Diazoture de vanadium.	715
Chloroplatinites de trichlorure de phosphore.	699	Protoazoture de vanadium.	715
Acide platotétranitrosylique et ses sels (platonitrites).	702	Azotures de niobium.	714
Composés nitrosés du ruthénium.	703	Azoture de tantale.	714
Combinaisons du platine avec le carbone, le silicium, le bore, le phosphore et l'arsenic.	704	Métaux hexavalents de la famille du chrome : chrome, molybdène, tungstène, uranium.	714
Combinaisons des métaux pentavalents : vanadium, niobium, tantale.	705	Combinaisons du molybdène avec les éléments halogènes.	714
I. Combinaisons des éléments halogènes (chlore, brome, iode, fluor) ; oxychlorures.	705	Pentachlorure de molybdène, oxychlorures, hexachlorure, pentachlorure, sesquichlorure, bichlorure, tétrachlorure.	716
Chlorures de vanadium.	705	Bromures de molybdène, sesquibromure, tétrabromure, dibromure, oxychlorures.	716
Bromures de vanadium.	707	Combinaisons du tungstène avec les éléments halogènes.	716
Fluorures de vanadium.	707	Chlorures de tungstène.	716
Chlorures de niobium.	707	Bromures de tungstène.	717
Bromures de niobium.	708	Combinaisons oxygénées du molybdène.	718
Fluorure de niobium.	708	Trioxyde ou acide molybdique.	718
Chlorure tantalique.	708	Bioxyde de molybdène.	718
Bromure tantalique.	708	Sesquioxyde de molybdène.	718
Fluorure de tantale.	708	Protoxyde de molybdène.	718
II. Combinaisons des métaux pentavalents avec l'oxygène.	709	Oxyde bleu intermédiaire.	719
Combinaisons oxygénées du vanadium.	709	Composés oxygénés du tungstène.	719
1° Anhydride vanadique, acide vanadique, vanadates.	709	Bioxyde ou oxyde brun.	719
2° Anhydride hypovanadique.	710	Sulfures de molybdène.	719
Azotate de vanadyde.	711	Sulfures de tungstène.	720
Sulfates de vanadyde.	711	Combinaisons de l'uranium.	720
Sesquioxyde de vanadium.	711	Chlorures d'uranium.	720
Bioxyde de vanadium.	711	Bromure d'uranium.	721
Protoxyde de vanadium.	712	Fluorure d'uranium.	722
Combinaisons oxygénées du niobium.	712	Oxydes d'uranium.	722
Bioxyde de niobium.	712	Sels d'uranyle.	724
Protoxyde de niobium.	712	Azotate, sulfate, phosphates, carbonates, uranates.	725
Combinaisons oxygénées du tantale.	712	Bioxyde d'uranium, oxyde uraneux, uranyle.	725
Sulfures des métaux pentavalents.	712	Sulfate uraneux.	726
		Oxyde vert intermédiaire.	726
		Oxyde noir intermédiaire.	726
		Sulfure et oxy-sulfure d'uranium.	727
		Bisulfure.	727

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME SEPTIÈME.