TRAITÉ

DE

CHIMIE MINÉRALE

III

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

CONDITIONS DE LA PUBLICATION

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

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

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

Il est accepté dès à présent et jusqu'à la date du 31 Décembre 1904 des souscriptions à l'ouvrage complet au prix à forfait de 125 francs.

Les souscripteurs paieront en retirant chaque fascicule le prix marqué, mais le dernier fascicule leur sera fourni gratuitement ou à un prix tel qu'ils n'aient en aucun cas payé plus de 125 francs pour le total de l'ouvrage.

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

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

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

Février 1904.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

TRAITÉ

DE

CHIMIE MINÉRALE

Publié sous la direction de

HENRI MOISSAN

Membre de l'Institut

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

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

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION

MARCEL GUICHARD

TOME TROISIÈME

MÉTAUX

PARIS

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 120

1904

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Droits de traduction et de reproduction réservés.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

AVANT-PROPOS

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

CLASSIFICATION DES CORPS SIMPLES

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

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

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

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

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

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

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

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

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

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

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

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

Abréviations.

Les abréviations employées sont les suivantes :

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

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ABRÉVIATIONS	TITRES DES JOURNAUX
Ar. Apot.	Archiv des Apothekervereins im nordlichen Deutschland, Brandes, Schmalkalden.
Ar. der Pharm.	Archiv der Pharmacie. Hanover und Halle.
Ar. für Hyg.	Archiv für Hygiene. München und Leipzig.
Ar. Kastner.	Archiv für Chemie u. Meteorologie vom Dr Kastner.
Ar. néerl.	Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles. Harlem.
Ar. Physiol. Pflüger.	Archiv für die gesammte Physiologie der Menschen und der Thiere; herausgegeben von Dr Pflüger. Bonn.
Ar. Sc.. ph. nat.	Archives des Sciences physiques et naturelles. Genève.
Atti Ac. Lincei.	Atti della Reale Accademia dei Lincei. Roma.
Atti Ac. N. Lincei.	Atti della Accademia pontificia dei Nuovi Lincei. Roma.
B. Ac. Belg.	Bulletin de l'Académie royale des Sciences et Belles-Lettres de Belgique. Bruxelles.
B. Ac. Pétersbourg.	Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg.
Ber. chem. Gesell.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Berlin.
Berg. hütt. Zeit.	Berg- und huttenmännische Zeitung von Dr C. Hartmann. Nordhausen und Leipzig.
Bibl. Genève.	Bibliothèque universelle des Sciences, Belles-Lettres et Arts, rédigée à Genève.
B. Pharm.	Bulletin de Pharmacie, par Parmentier, Cadet, etc. Paris.
B. Soc. Ch.	Bulletin de la Société chimique. Paris.
B. Soc. Enc.	Bulletin de la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale. Paris.
B. Soc. Min.	Bulletin de la Société minéralogique de France. Paris.
Chem. Centr. Bl.	Chemisches Central Blatt. Leipzig und Hamburg.
Chem. Gaz. Francis.	Chemical Gazette, by Mr. Francis. London.

ABRÉVIATIONS	TITRES DES JOURNAUX
Chem. Ind.	Die chemische Industrie von E. Jacobsen. Berlin.
Chem. N.	The chemical News and Journal of physical Science. London.
Chem. pharm. Centr. Bl.	Chemisches pharmaceutisches Central Blatt. Leipzig.
Chem. Zeit.	Chemiker Zeitung. Cœthen.
C. R.	Comptes Rendus des séances de l'Académie des Sciences. Paris.
Elektrotechn. Z.	Elektrotechnische Zeitschrift. Berlin.
Gazzet. ch. ital.	Gazzetta chimica italiana. Palermo.
Inst.	L'Institut; journal des académies et sociétés scientifiques de France et de l'étranger. Paris.
Jahresb.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften; begründet von J. Liebig und H. Kopp. Giessen.
Jahresb. Techn.	Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie; herausgegeben von R. Wagner. Leipzig.
Jahresb. Thier. Ch.	Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie; herausgegeben von M. Nencki und R. Andreasch. Wiesbaden.
J. am. chem. Soc.	Journal of the american chemical Society. New York.
J. chem. Soc.	Journal of the chemical Society. London.
J. Chem. Ph. Schweig.	Journal für Chemie und Physik oder Jahrbuch der Chemie und Physik, von J. S. C. Schweigger. Nürnberg.
J. Chem. Ph. Schweig. N.	Neues Jahrbuch der Chemie und Physik von Schweigger. Halle.
J. Ch. médic.	Journal de Chimie médicale. Paris.
J. Pharm. Ch.	Journal de Pharmacie et de Chimie. Paris.
J. Ph. Ch. Nat.	Journal de Physique, de Chimie et de l'Histoire naturelle, par de Lamétherie. Paris.
J. Phys.	Journal de Physique. Paris.
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie. Leipzig.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

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

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

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

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

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

Aluminium.	Al	27,1	Molybdène.	Mo	96
Antimoine.	Sb	120	Néodyme.	Nd	143,6
Argent.	Ag	107,93	Néon.	Ne	20
Argon.	A	39,9	Nickel.	Ni	58,7
Arsenic.	As	75,0	Niobium.	Nb	94
Azote.	Az	14,04	Or.	Au	197,2
Baryum.	Ba	137,4	Osmium.	Os	191
Bismuth.	Bi	208,5	Oxygène.	O	16
Bore.	B	11	Palladium.	Pd	106
Brome.	Br	79,96	Phosphore.	P	31
Cadmium.	Cd	112,4	Platine.	Pt	194,8
Calcium.	Ca	40,1	Plomb.	Pb	206,9
Carbone.	C	12	Potassium.	K	39,15
Cérium.	Ce	140	Praséodyme.	Pr	140,5
Chlore.	Cl	35,45	Rhodium.	Rh	103
Chrome.	Cr	52,1	Rubidium.	Rb	85,4
Cobalt.	Co	59	Ruthénium.	Ru	101,7
Cœsium.	Cs	133	Samarium.	Sa	150
Cuivre.	Cu	63,6	Scandium.	Sc	44,1
Erbium.	Er	166	Sélénium.	Se	79,1
Étain.	Sn	118,5	Silicium.	Si	28,4
Fer.	Fe	55,9	Sodium.	Na	23,05
Fluor.	F	19	Soufre.	S	32,06
Gadolinium.	Gd	156	Strontium.	Sr	87,6
Gallium.	Ga	70	Tantale.	Ta	183
Germanium.	Ge	72	Tellure.	Te	127,6
Glucinium.	Gl	9,1	Thallium.	Tl	204,1
Hélium.	He	4	Thorium.	Th	232,5
Hydrogène.	H	1,01	Thulium.	Tu	171
Indium.	In	114	Titane.	Ti	48,1
Iode.	I	126,85	Tungstène.	Tu	184
Iridium.	Ir	193	Uranium.	U	239,5
Krypton.	Kr	81,8	Vanadium.	V	51,2
Lanthane.	La	138	Xénon.	X	128
Lithium.	Li	7,03	Ytterbium.	Yb	173
Magnésium.	Mg	24,36	Yttrium.	Y	89
Manganèse.	Mn	55	Zinc.	Zn	65,4
Mercure.	Hg	200,3	Zirconium.	Zr	90,7

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

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

TRAITÉ

DE

CHIMIE MINÉRALE

TOME III

COESIUM Cs = 133

État naturel. — Le cœsium, qui est le premier en date parmi les métaux découverts au moyen de l'analyse spectrale, n'a pas encore été étudié parce que l'on a dû le retirer des eaux complètement minérales et de certains minéraux dont on l'extrait avec peine. L'eau de Dürkheim ne renferme que $0^{gr},00017$ de chlorure de cœsium par litre [1]; il a fallu à Kirchhoff et à Bunsen 44 000 kg de cette eau pour y découvrir le métal nouveau. Les eaux de Bourbonne-les-Bains contiennent jusqu'à $0^{gr},032$ de chlorure de cœsium par litre mélangé à $0^{gr},019$ de chlorure de rubidium, d'après Grandeau [2]; cela ne représente pas encore une matière première facile à traiter.

Les autres sources qui renferment du cœsium sont celles de Theodorshall, près Kreutznach [1], de Frankenhausen [3], d'Aussee [4], de Hall [5], de Nauheim [6] (les eaux mères peuvent contenir 0,5 pour 100 de chlorure de cœsium par litre), de Ems [7], du Mont-Dore et de Vichy [7], de Monte-Catino [8] en Toscane, de Wheal Clifford en Cornouailles [9] (un litre de cette eau ne renferme que $0^{gr},0017$ de chlorure de cœsium). L'eau de la mer et les varechs [10] contiennent de petites quantités de cœsium.

On trouve ce métal dans un très grand nombre de minéraux, et principalement dans les lépidolithes [1] de Rozena, de Prague, et surtout

[1] Kirchhoff et Bunsen. An. Ph. chem. Pogg. **110**-164-1860; An. Ch. Ph. (3)-**62**-478-1860. — [2] Grandeau. An. Ch. Ph. ( )-**68**-155-1863). — [3] Kromayer. Ar. der Pharm. (2)-**94**-219-1857. — [4] Schrœtter. **44**-218-1862. [5] Redtenbacher. Sitz Akad. Wien. **44**-153-1862. — [6] Bœttger. An. Pharm. **127**-368 et **128**-240-1863. — [7] Wartha. J. prakt. Chem. **94**-125-1865. — [8] Silvestri. J. Pharm. (3)-**45**-107-1864. — [9] Miller. Chem. N. **10**-181-1864; Yorke. J. Chem. Soc. (2)-**10**-273-1888. — [10] Sonstadt. Chem. N. **22**-25-

[C. CHABRIÉ]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

d'Amérique (Hébron, État du Maine). Ce dernier donne 3 pour 100 de son poids d'oxyde de cœsium et 0,24 pour 100 d'oxyde de rubidium [11].

La triphylline, le mica de Zinnwald, les mélaphyres, la pétalite de l'île d'Elbe, la carnallite de Stassfurt et l'alun de Vulcano [12] possèdent aussi le cœsium parmi leurs éléments. Mais le véritable minerai de cœsium est le *pollux* dont l'analyse avait été mal interprétée avant Pisani qui en fit connaître la véritable composition [13].

L'analyse du pollux de l'île d'Elbe faite par Pisani a donné les résultats suivants :

$$Si\,O^2 = 44{,}03 ; \quad Al^2\,O^3 = 15{,}97 ; \quad Fe^2\,O^3 = 0{,}68 ; \quad Ca\,O = 0{,}68 ; \quad Cs^2\,O = 34{,}0 ;$$
$$Na^2\,O + Li^2\,O = 3{,}88 ; \quad H^2\,O = 2{,}40.$$ L'analyse ferme à 101,71.

Mais le pollux de l'île d'Elbe est extrêmement rare. Un échantillon de pollux d'Amérique a donné à Chabrié 13 pour 100 d'oxyde de cœsium seulement [14], mais on peut se procurer plusieurs kilogrammes du minéral américain, tandis qu'il est presque impossible de trouver quelques centaines de grammes du silicate de l'île d'Elbe.

Nous traiterons de l'extraction du cœsium en parlant de l'historique de sa découverte.

Le prix auquel on peut se procurer le chlorure de cœsium dans l'industrie est d'environ 500 francs le kilogramme. Il est difficile de parler du prix courant d'un produit aussi peu demandé.

Historique. — La découverte du cœsium par Kirchhoff et Bunsen marque une date importante dans l'histoire des sciences. C'est en 1860, au mois d'avril, que ces illustres chimistes ont publié une méthode nouvelle d'analyse et de recherche fondée sur l'examen du spectre des sels métalliques alcalins et alcalino-terreux.

Un mois après la publication de ce mémoire magistral, Bunsen adresse (mai 1860) à du Bois-Raymond, une note relative à la découverte d'un métal nouveau, le cœsium, extrait des eaux minérales de Kreutznach, des eaux mères des salines de Dürckheim et des eaux de la source de Ungemach, à Baden. Ce métal s'était révélé par les deux raies bleues de son spectre qui coïncident presque avec la raie δ du strontium. Ces deux raies bleues, n'appartenant à aucun des corps simples déjà connus, trahissaient la présence d'un élément nouveau. Leur belle couleur fit donner au métal, ainsi entrevu, le nom de cœsium, parce que le mot *cæsius* servait à désigner, chez les anciens, la partie supérieure du firmament. On trouve dans Aulu-Gelle : « Nostris autem veteribus cæsia dicta est, quæ a Græcis, γλαυκωπις, ut Nigidus ait, de colore cœli quasi cœlia. » (Noctes Attica, II, 26). Il est à remarquer que dans le mémoire de Bunsen le mot cœsium est écrit avec un *o* et non avec un *a*, ce qui est d'ailleurs également conforme à l'orthographe du mot latin.

Kirchhoff et Bunsen ont d'abord séparé le cœsium des autres métaux

44-1870. — [11] Cossa. Ber. Chem. Gesell. **11**-811-1878. — [12] Allen. Am. J. Sc. **34**-367-1870; J. prakt. Chem. **88**-82-1863. — [13] Pisani. C. R. **58**-714-1864. — [14] Chabrié. C. R.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

alcalins en les transformant en carbonates et en reprenant le mélange par l'alcool absolu qui ne dissout que le carbonate de cœsium [15], méthode qui n'est pas très bonne lorsque le carbonate de rubidium accompagne celui de cœsium, parce qu'il paraît se produire un carbonate double de cœsium et de rubidium un peu soluble dans l'alcool. C'est pourquoi on a pensé à séparer les alcalins sous la forme d'aluns [16], ou de chloroplatinates [17], ou de tartrates acides [18], ou enfin de chlorostannates [19].

On sait, en effet, que 100 parties d'eau dissolvent, à 0°, 3ᵖ,29 d'alun de potassium, 0ᵖ,71 d'alun de rubidium et 0ᵖ,19 d'alun de cœsium. A 80°, 100 parties d'eau retiennent en solution plus de 90 parties du sel de potassium, 21ᵖ,60 de celui de rubidium et seulement 5ᵖ,29 de l'alun de cœsium. Setterberg a remarqué que l'un de ces aluns est insoluble dans la solution saturée de l'un des aluns plus solubles que lui, et a mis cette propriété à contribution pour séparer ces sulfates doubles les uns des autres. J. Formanek [20] attaque le lépidolite par l'acide sulfurique et sépare aussi les alcalins en les transformant en aluns. Redtenbacher [21] a fait voir qu'à 17° le chloroplatinate de cœsium est deux fois moins soluble que celui de rubidium et environ quinze fois moins que celui de potassium. On a donc pu penser, avec raison, à employer la précipitation fractionnée pour isoler le sel de cœsium des deux autres.

Bunsen, qui a essayé successivement d'extraire le cœsium sous la forme de carbonate, puis de chloroplatinate, avait fini par préférer la méthode d'Allen qui en faisait un tartrate acide. Le tartrate acide de rubidium est, en effet, soluble dans 8,5 fois son poids d'eau bouillante, tandis que le sel correspondant de cœsium se dissout seulement dans son poids d'eau à la température de l'ébullition.

D'une manière générale, Godeffroy [22] a pu dire que les sels simples du cœsium sont les plus solubles, tandis que les sels doubles sont les moins solubles des métaux alcalins.

Bunsen [23] a vu qu'il y avait avantage, dans la séparation par les tartrates, à mettre la quantité d'acide tartrique nécessaire pour transformer le carbonate de rubidium en tartrate acide et le carbonate de cœsium en tartrate neutre. Dans ce cas, la séparation est encore plus nette parce que le tartrate neutre est plus soluble que le sel acide.

La séparation du cœsium et du rubidium peut être effectuée par le chlorure stannique qui forme, avec le chlorure de cœsium, un sel double peu soluble, tandis qu'il ne précipite pas le chlorure de rubidium. On

152-678-1901 ; An. Ch. Ph. (7)-26-212-1902. — [15] Kirchhoff et Bunsen. An. Ch. Phys. (3)-**64**-257-1862. — [16] Stolba. Polyt. J. Dingler. **217**-336-1875. — [17] Kirchhoff et Bunsen. An. Ch. Ph. (3)-**64**-287-1862; Bœttger. J. prakt. Chem. **91**-126-1864; Heintz. An. Chem. Pharm. **134**-129-1865; B. Soc. Ch. **4**-354-1865; Lecoq de Boisbaudran. B. Soc. Ch. **17**-551-1897. — [18] Allen. Am. J. Sc. **34**-367-1862; J. prakt. Chem. **188**-82-1863; Kirchhoff et Bunsen. An. Ph. Chem. Pogg. **119**-1-1863; An. Ch. Ph. (3)-**69**-235-1863. — [19] Stolba. Polyt. J. Dingler. **218**-225-1875; Sharples. Am. Chem. J. 453-1873. — [20] G. Formanek. Oesterr. Chem. Zeit. **2**-309-1898. — [21] Redtenbacher. J. prakt. Chem. **94**-442-1865; B. Soc. Ch. **4**-201-1865. — [22] Godeffroy. Ber. Chem. Gesell. 1565-1876; B. Soc. Ch. **27**-561-1902, — [23] Bunsen. An. Ph. Chem. Pogg. **119**-1-1863; An. Ch. Ph. (3)-**69**-235-1863.— [24] Wells.

[C. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

purifie le chlorostannate de cœsium par cristallisation. D'après Cossa, le trichlorure d'antimoine est très avantageux pour la séparation du cœsium.

Tous ces procédés sont délicats et il est préférable de retirer le cœsium du pollux qui ne contient pas de rubidium afin d'éviter d'éliminer les sels de ce dernier, toujours facilement entraînés par les composés du cœsium.

Chabrié [14] a montré que l'attaque du pollux par les carbonates alcalins n'est ni facile ni complète, et a conseillé de désagréger ce minéral par l'acide fluorhydrique bouillant en grand excès [50 parties d'acide pour 1 partie de pollux]. La solution est traitée de manière à éliminer tout le fluor, de telle sorte qu'elle ne contienne plus que les bases alcalines en solution. On ajoute alors du carbonate d'ammoniaque et l'on évapore à sec. Le résidu, mis à digérer avec de l'alcool bouillant, lui cède le carbonate de cœsium pur. Wells [24] purifie le cœsium en solution amené à l'état de chlorure en le précipitant sous la forme du composé $2CsCl, PbCl^4$ ou de $CsCl^3I$ ou de $3CsCl, 2SbCl^5$.

Préparation. — L'électrolyse du chlorure fondu avec une cathode de fer entourée d'hydrogène n'a fourni qu'une matière bleue qui paraît être un sous-chlorure. L'électrolyse d'une solution de chlorure avec une cathode de mercure ne pouvait que produire un amalgame qui, d'ailleurs, se formait, mais à la condition d'employer un courant très puissant. La réduction du carbonate par le charbon présentait, avec plus d'intensité encore, les inconvénients de la préparation du potassium par cette méthode. Enfin, en 1882, Setterberg [25] a, le premier, donné un procédé assez satisfaisant en électrolysant le mélange fondu de cyanure de cœsium (4 parties) et de cyanure de baryum (4 parties) et a pu décrire les propriétés du métal.

On ne peut pas employer la réduction de l'hydrate par l'hydrogène parce que ce dernier se combine avec le métal pour donner, d'après Beketoff, un composé noir décomposable par l'eau [26].

Winckler [27] a dit que le magnésium n'agit pas sur le carbonate pour donner le métal. Graefe et Eckart [28] ont montré récemment que cette réaction peut au contraire être utilisée pour préparer le cœsium. Ils chauffent le mélange dans un tube de fer : le cœsium distille et il reste dans le tube de la magnésie et du charbon.

Beketoff [29] a observé que le magésium réduit énergiquement l'hydrate de cœsium et que l'aluminium peut être employé dans le même but, lorsque le mélange est chauffé au rouge clair dans une cornue de nickel ; mais, dans cette dernière opération, on n'obtient que la moitié du rendement théorique parce que la moitié du cœsium reste combinée à l'alumine produite à l'état d'aluminate. On peut plus avantageusement pré-

Am. Chem. J. **26**-265-1901; Ch. C. **2**-907-1901. — [25] Setterberg. An. Chem. Pharm. Lieb. **211**-100-1882. — [26] Beketoff. Ph. Z. Russ. **32**-628-1893. — [27] Winckler. Ber. Chem. Gesell. **23**-53-1890. — [28] Græfe et Eckart. Z. anorg. Chem. **22**-158-1899. — [29] Beketoff.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

parer d'abord cet aluminate en calcinant de l'hydrate de cœsium avec de l'hydrate d'alumine, puis faire réagir le magnésium en quantité calculée sur cet aluminate dans un tube de fer. On obtient de l'aluminate de magnésium et du cœsium qui distille [30].

Erdmann et Menke [31], reprenant l'idée de Beketoff, ont indiqué une manière d'opérer qui paraît être actuellement le procédé le plus pratique. Ils préparent l'hydrate en calcinant, dans un creuset d'argent, du sulfate de cœsium avec de la baryte. L'hydrate est mélangé avec la moitié de son poids de magnésium en poudre et le tout est mis dans un tube de fer forgé dont une extrémité recourbée plonge dans la paraffine. On chauffe progressivement jusqu'au rouge le tube placé sur une grille à gaz et traversée par un courant d'hydrogène. Moissan [32] croit préférable d'arrêter le passage de l'hydrogène pendant la distillation du métal.

Propriétés physiques. — Setterberg [33] a donné la température de 26°,5 comme point de fusion et le nombre 1,88 comme poids spécifique du cœsium à 15°. Menke [34] a trouvé pour le cœsium, purifié dans l'hydrogène, une valeur beaucoup plus grande, 2,40003, pour le poids spécifique, ce qui a pour conséquence de changer le volume atomique admis de 70,6 à 55,5 qui est un peu plus petit que celui du rubidium. Eckart et Graefe ont déterminé le poids spécifique du cœsium à 40° où il est de 1,827; puis, à 27°, où il atteint 1,836. A ces deux températures, le métal est liquide. A 26° il est solide, puisqu'il se solidifie à 26°,57, et son poids spécifique est de 1,886. Ce dernier nombre donne des doutes sur l'exactitude du nombre trouvé par Menke. La conductibilité électrique est 3,63 à 27° (celle de l'argent étant considérée comme égale à 100).

Sa chaleur spécifique est 0,04817; sa chaleur atomique est 6,406; sa chaleur de fusion est $5^{cal},75$ pour 1 gramme. Sa contraction à la solidification est 0,02627 pour 1 cm^c ou de 2,627 pour 100 en volume. Son coefficient de dilatation est 0,0003948 [35].

Au spectroscope, il est facile de reconnaître deux raies bleues très brillantes, même si l'on ne dispose que de $0^{gr},00005$ de chlorure de cœsium; leurs longueurs d'onde sont 456 et 459,7. Elles sont voisines de la raie bleue du strontium et ont été déterminées par Kirchhoff et Bunsen.

Les positions des raies accessoires du cœsium sont déterminées par les longueurs d'onde 672,3 — 621,9 — 600,7 — 585,0 — 566,2 — 563,7 — 550,1 — 546,4 et celles des raies plus difficiles à mesurer par 697,5 — 660,2 — 646,5 — 636,1 — 557,2 — 541,0 — 534,5 —

Chem. Centr. Bl. **2**-145-1889; Chem. Centr. Bl. 1-1001 : 2-75-1895. — [30] Beketoff et Scherbatscheff. Bl. Akad. Pétersb. (5)-**1**-1894; Chem. Centr. Bl. **95**-1-145-1895. — [31] Erdmann et Menke. J. Am. Chem. Soc. **21**-259-1899. — [32] H. Moissan. C. R. **136**-587-1903. — [33] Setterberg. Svensk. Akad. Hand. Stockholm. **6**-11-1882 . — [34] Menke. J. Am. Chem. Soc. **21**-420-1899. — [35] Eckart et Græfe. Z. anorg. Chem. **23**-378-1900. — [36] Lecoq de Boisbaudran. Spectres lumineux 1874; Johnson et Allen. Am. J. Sc. **35**-94-1863; Rép. Chim. pure. **5**-550-1866;

[C. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

531,0 — 525,7. On note aussi un faible éclairage du fond de la raie 585 à l'extrémité des deux principales raies bleues ([56]).

Le cœsium est blanc comme l'argent.

Propriétés chimiques. — Le cœsium s'enflamme à l'air et décompose l'eau à basse température avec plus de facilité que le potassium et même que le rubidium; aussi est-il le plus difficile à traiter des métaux alcalins; on examinera ses autres propriétés chimiques en énumérant les composés qu'il forme avec les autres éléments.

Propriétés physiologiques. — La toxicité des sels de cœsium n'a pas été déterminée, mais d'après les expériences de Grandeau ([57]), de Rabuteau ([58]), de Zander Brunton et Cash ([59]) et de Ch. Richet ([40]), sur les sels de rubidium comparés à ceux de lithium et de potassium, on est en droit de penser que la toxicité des sels de cœsium est approximativement la même que celle de ces autres alcalins, c'est-à-dire qu'en appelant P le poids atomique du métal alcalin (133 pour le cœsium) on aura le poids du chlorure nécessaire pour tuer 1 kg d'animal en multipliant P par le coefficient $0^{gr},0128$, ce qui, pour le cœsium, donne $1^{gr},7024$.

Caractères analytiques. — Les caractères analytiques, au point de vue qualitatif des composés du cœsium sont les mêmes que ceux des combinaisons du potassium : précipitation par les acides tartrique, fluosilicique, perchlorique, chloroplatinique, etc. La seule manière rigoureuse de les différencier des autres combinaisons alcalines est donc l'examen spectroscopique. Le dosage, à l'état de sulfate, exige des précautions parce qu'il faut chauffer assez pour décomposer le bisulfate et cependant éviter de prolonger trop longtemps la calcination à température très élevée à cause de la légère volatilisation du sel neutre (Chabrié).

Poids atomique. — Kirchhoff et Bunsen ont précipité un poids connu de chlorure de cœsium par l'azotate d'argent et pesé le poids de chlorure d'argent; puis, le cœsium éliminé était précipité par l'acide chloroplatinique, transformé en chlorure et précipité de nouveau par l'azotate d'argent et cela six fois de suite (juin 1861). On fit la moyenne des trois derniers dosages bien concordants et l'on calcula ainsi 123,55 pour le poids atomique du cœsium en prenant 107,94 pour Ag et 35,46 pour le chlore. Ces expériences avaient été faites sur de très faibles quantités de substance. Elles furent reprises par Johnson et Allen ([41]) qui transformaient le bitartrate en chloroplatinate et ce dernier en chlorure de cœsium pur qui fut précipité par l'azotate d'argent. La moyenne de 4 déterminations donna 133,036 pour le poids atomique du cœsium.

([57]) Grandeau. J. Anat. Ph. 578-1867.—([58])Rabuteau. Éléments de chimie minérale 409-1885. — ([59]) Lander Brunton et Cash. Proc. Roy. Soc. 226-1883. — ([40]) Ch. Richet. C. R. **101**-667 et 707-1885; C. R. **102**-57-1886.— ([41]) Johnson et Allen. Am. J. Sc. **35**-94-1863; J. prakt. Chem. **139**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Bunsen ([42]) reprit ses expériences et trouva 132,09. L. Meyer et Seubert ([43]) ont proposé le nombre 132,70. Meerer ([44]) a donné 133,0, Godefroy ([45]) 132,557, Clarke 132,58 et Van der Plaat 132,8 ([46]).

Richards, Ebezen et Archibald ([46a]) ont publié récemment une étude critique sur le poids atomique du cœsium.

Le cœsium est un élément monovalent.

HYDRURE DE CŒSIUM $CsH = 134$ (Cs : 99,25; H : 0,75).

Moissan ([32]) fait passer un courant d'hydrogène pur et sec sur du cœsium contenu dans une nacelle en fer, mise dans un tube de verre horizontal chauffé à sa partie inférieure vers 300°. L'hydrure, solide blanc cristallisé en prismes aplatis, se sublime, il se dissocie dans le vide à 500°, se combine à froid avec le fluor, le chlore, le brome et à chaud avec l'iode; l'halogène s'allie avec le métal d'une part et avec l'hydrogène de l'autre. L'hydrure de cœsium se combine à froid avec l'oxygène. Le soufre et le sulfure de carbone réagissent avec énergie. L'azote pur, légèrement chauffé, donne un amidure décomposable par l'eau en dégageant de l'ammoniaque. La réaction avec le phosphore est parallèle à celle de l'azote, et l'eau donne aussi avec le phosphure produit de l'hydrogène phosphoré. L'arsenic n'agit qu'à une température un peu plus élevée; il y a production d'une combinaison rouge.

Le carbone, le bore et le silicium n'ont pas d'action aux températures inférieures à celle de la dissociation de l'hydrure de cœsium. L'eau est décomposée à froid instantanément mais sans incandescence. L'anhydride carbonique n'entre en réaction qu'à chaud en donnant naissance à un formiate. L'anhydride sulfureux, à basse température et sous pression réduite, donne un hydrosulfite. L'acide sulfureux produit un mélange de sulfure et de sulfate. L'hydrogène sulfuré provoque un départ d'hydrogène et la formation d'un sulfure. L'ammoniac gazeux donne un amidure avec dégagement d'hydrogène. Avec le gaz chlorhydrique on a un chlorure et de l'hydrogène. Les oxydes de plomb et de cuivre sont réduits. L'hydrure de cœsium est donc surtout un puissant réducteur; il ne conduit pas l'électricité, ce qui montre bien qu'il ne peut pas être comparé à un alliage ni, par suite, l'hydrogène à un métal. $D = 2,7$.

Fluorure de cœsium CsF (Cs : 87,50; F : 12,50). — Chabrié ([47]) l'a obtenu en chauffant à une température supérieure à 200° le fluorhydrate de fluorure de cœsium mêlé de fluorhydrate d'ammoniaque ou en chauffant le fluorhydrate de cœsium dans une atmosphère de gaz fluorhydrique. Cristaux cubiques.

Fluorhydrate de fluorure de cœsium CsF, HF. — Chabrié

154-1863. — ([42]) Bunsen. P. A. **119**-1-1863. — ([43]) L. Meyer et Seubert. Atomgew. Leipzig. 1883. — ([44]) Mereer. Chem. N. **8**-18-1863. — ([45]) Godeffroy. An. Chem. Pharm. Lieb. **181**-186-1876. — ([46]) Clarke et van der Plaat. Agenda du chimiste. 2-1896. — ([46a]) Richards, Ebenezer et Archibald. Z. anorg. Ch. **34**-353-1903. — ([47]) C. Chabrié. C. R. **132**-678-1901. — ([48]) Boltwood.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

le prépare en traitant le carbonate de cœsium par l'acide fluorhydrique. Longs cristaux incolores hygrométriques.

Chlorure de cœsium $CsCl$ (Cs : 78,95 ; Cl : 21,04). — Se prépare surtout par la réduction à chaud du chloroplatinate dans un courant d'hydrogène. Cubes anhydres inaltérables à l'air s'ils sont exempts d'hydrate. [Bunsen, Johnson et Allen, Godeffroy, *loc. cit.*, et Boltwood [48] et Doumer [49]].

Monobrure de cœsium $CsBr$ (Cs : 62,45 ; Br : 37,54). Chabrié [47], Beketoff [50]. — Obtenu par double décomposition avec le sulfate de cœsium et le chlorure de baryum, en léger excès. On prend la tête de la cristallisation de la liqueur à chaque cristallisation fractionnée.

Chlorobromures $CsClBr^2$ et $CsCl^2Br$. Wells et Penfield [57].

Monoiodure CsI (Cs : 51,18 ; I : 48,81). Cristaux cubiques. Chabrié [47], Beketoff [50]. On doit éviter de dépasser 68° lorsque l'on concentre la solution pour la faire cristalliser.

Chloroiodures $CsCl^2I$ et $CsCl^4I$ de couleur orangée. Wells et Penfield [51], Wells et Wheeler [52] et Foote [52a].

Chlorobromoiodure $CsClBrI$, rouge jaunâtre.

Iodobromures $CsBr^2I$, rouge cerise ; $CsBrI^2$, brun rouge.

Oxyde de cœsium Cs^2O. Beketoff [53]. — Il se prépare par la combustion du cœsium dans l'oxygène à 80° dans un appareil en argent ; se combine à l'eau en donnant l'hydrate avec un dégagement de 72150 calories.

Hydrate d'oxyde de cœsium $CsOH$. Bunsen [27], Beketoff [53]. — Il se prépare par l'action de la baryte sur une solution de sulfate de cœsium bouillante. Composé blanc, amorphe, caustique, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Iodates de cœsium IO^3Cs — $2IO^3Cs$, I^2O^5 — $2IO^3Cs$, I^2O^5 — $2IO^3H$, IO^3Cs — IO^3Cs, $IO^3H + 2H^2O$. Wells [54].

Difluoiodate de cœsium IO^2F^2Cs. Weinland et Lauenstein [55].

Tétrafluodiiodate de cœsium IO^2F^2Cs, $IO^2F^2H + 2^2HO$. Weinland et Köppen [56].

Z. Ph. Chem. **22**-132-1879. — [49] Doumer. C. R. **110**-41-1890. — [50] Beketoff. B. Ac. Pétersb. **2**-197 ; Chem. Centr. Bl. (II)-**94**-229-1894. — [51] Wells et Penfield. Am. J. Sc. (3)-**43**-253-1892 ; Z. anorg. Chem. **1**-85-1892 ; Chem. Centr. Bl. (1)-272-1892. — [52] Wells et Wheeler. Sill. (3)-**44**-42-1892 ; Chem. Centr. Bl. **2**-349-1892 ; Z. anorg. Chem. **2**-255-1892. — [52a] Foote. Am. Chem. J. **29**-203-1903. — [53] Beketoff. B. Ac. Pétersb. (5)-**2**-247 et **3**-541 ; Chem. Centr. Bl. (2)-**94**-230-1894 ; (1)-**95**-1001-1894. — [54] Wells. Am. J. Sc. **26**-278-1991 ; Chem. Centr. Bl. **2**-908-1901. — [55] Weinland et Lauenstein. Z. anorg. Chem. **30**-20-1902. — [56] Weinland et Köppen. Z. anorg. Chem. **22**-256-1900. — [57] Wheeler et Penfield. Am. J. Sc. **46**-123-1893 ;

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Fluopériodate de cœsium $2IO^4Cs . 2HF + H^2O$. Weinland et Köppen [58].

—— $CsCl . IO^3H$. Wheeler et Penfield [57].

Sulfate de cœsium SO^4Cs^2. Doumer [49], Bunsen et Kirchhoff [17], Tutton [58]. — Composé vingt fois plus soluble dans l'eau que le sulfate de potassium. Insoluble dans l'alcool. Fond en vase clos; avec de l'anhydride sulfurique il se transforme en $8\,SO^3 . Cs^2O$ Weber [58a].

Bisulfate de cœsium SO^4CsH. Bunsen. Ce sel fond au-dessous du rouge. Il cristallise dans l'eau en prismes orthorhombiques. Inaltérable à l'air.

Sulfite de cœsium SO^3Cs^2. — Masse cristalline blanche, soluble dans moins de son poids d'eau à 100°, doit être préparé en présence de l'alcool et non de l'eau (Chabrié).

Bisulfite de cœsium SO^3CsH. Cristaux blancs, peu solubles dans l'alcool .Chabrié [59].

Octosulfate de cœsium $8SO^3 . Cs^2O$. Weber [60].

Difluosulfate de cœsium $S^2Fl^2O^7HCs^2 + H^2O$. Weinland et Alfa [61].

Monofluodithionate de cœsium $S^2O^5(OH)FlCs^2 + H^2O$. Il a été obtenu en petits prismes par Weinland et Alfa [63].

Hyposulfite de cœsium $S^2O^3Cs^2$. — Petits cristaux en aiguilles, très solubles dans l'eau. Obtenu par ébullition du sulfite avec du soufre. Chabrié [30].

Dithionate de cœsium $S^2O^6Cs^2$. Chabrié [59]. Tables hexagonales.

Persulfate de cœsium $S^2O^8Cs^2$. Forster et Smith [62]. Aiguilles incolores.

Bromure de cœsium et de sélénium $2CsBr\,SeBr^4$. Lenher [65].

e de cœsium SeO^4CsH. Norris et Klingman [64].

Fluotellurure de cœsium $CFl . TeFl^4$. Wells et Willis [65].

Bitellurate de cœsium $TeO^4CsH + \frac{1}{2}H^2O$ non isomorphe du bisélèniate. Norris et Klingman [64].

Cœsium ammonium AzH^3Cs. — Composé cristallin obtenu par action de l'ammoniac liquéfié sur le métal; soluble dans l'ammoniac

Chem. Centr. Bl. **2**-506-1892. — [58] Tutton. Z. Kryst. **24**-1-1895. — [58a]. Weber. Ber. Chem. Gesell. **17**-2500-1884. — [59] Chabrié. C. R. **133**-295-1901 ; Chem. Centr. Bl. **1**-617-1901. — [60] Weber. Ber. Chem. Gesell. **17**-2500-1884. — [61] Weinland et Alfa. Z. anorg. Chem. **21**-45-1899. — [62] Foster et Smith. J. Am. Chem. Soc. **21**-934-1899; **22**-48; Chem. Centr. Bl. (2)-**99**-951-1899; **1**-582-1900. — [63] Lenher. J. Am. Chem. Soc. **20**-555-1898; Chem. Centr. Bl. (2)-**98**-658-1899. — [64] Norris et Klingman. Am. J. Sc. **26**-518-1901; Chem.

[C. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

liquide; prend feu à l'air. En chassant le gaz ammoniac on obtient le métal cristallin. H. Moissan ([64a]).

Azotate de cœsium AzO^3Cs. Bunsen ([17]). Cristaux prismatiques; fondent au-dessous du rouge, puis se décomposent.

— AzO^3Cs, AzO^3H et $AzO^3Cs \cdot 2AzO^3H$. Wells et Metzger ([66]).

Monophosphate de cœsium PO^4CsH^2. Tables brillantes.

Biphosphate de cœsium $PO^4Cs^2H + H^2O$. Très soluble.

Triphosphate de cœsium $PO^4Cs^3 + 5H^2O$. Très soluble.

Métaphosphate de cœsium PO^3Cs. Difficilement fusible.

Pyrophosphate de cœsium $P^2O^7Cs^4$. Hygroscopique. Berg ([67]).

Monofluophosphate de cœsium $PO^3FlCsH \cdot + H^2O$. Weinland et Alfa ([65]). Propriétés du sel de potassium.

Chlorure de cœsium et d'arsenic $2AsCl^3 \cdot 3CsCl$. Wheeler.

Bromure de cœsium et d'arsenic $2AsBr^3 \cdot 3CsBr$. Wheeler.

Iodure de cœsium et d'arsenic $2AsI^3 \cdot 3CsI$. Wheeler.

— $As^2O^3 \cdot CsCl$. Wheeler.

— $As^2O^3 \cdot CsBr$. Wheeler.

— $As^2O^3 \cdot CsI$. Wheeler ([68]).

Fluorures de cœsium et d'antimoine : $SbFl^5 \cdot CsFl$ — $SbFl^5 \cdot 2CsFl$ — $2SbFl^5 \cdot CsFl$ — $3SbFl^5 \cdot CsFl$ — $SbFl^4OH \cdot CsFl$. Wells et Metzger ([69]).

Chlorures de cœsium et d'antimoine : $2SbCl^5 \cdot 3CsCl$. Saunders ([76]). — $SbCl^5 \cdot 6CsCl$. Godeffroy ([22]). — $SbCl^4 \cdot 2CsCl$. Wells et Metzger ([71]). — $SbCl^5 \cdot CsCl$. Setterberg ([72]).

Iodure de cœsium et d'antimoine $2SbI^5 \cdot 3CsI$. Wells et Metzger ([69]).

Chlorures de bismuth et de cœsium : $BiCl^3 \cdot 3CsCl$ — $BiCl^3 \cdot 6CsCl$ — $2BiCl^5 \cdot 3CsCl$. Remsen et Brigham ([73]) et Wells et Foote ([74]).

Centr. Bl. **2**-1111-1901.—([64a]) H. Moissan. C.R. **136**-1177-1903. —([65]) Wells et Willis. Am. J. Sc. 1702 (4)-**12**-190-1902; Chem. Centr. Bl. **2**-843-1901. — ([66]) Wells et Metzger. Am. J. Sc. **26**-271-1901; Chem. Centr. Bl. **2**-907-1901. — ([67]) Berg. Ber. Chem. Gesell. **34**-4184-1901. — ([68]) Wheeler. Am. J. Sc. (3)-**46**-88-1893; Chem. Centr. Bl. **2**-560-1893. — ([69]) Wells et Metzger. Am. J. Sc. (4)-**11**-451-1901; Chem. Centr. Bl. **2**-1617-1901. — ([70]) Saunders. Am. J. Sc. **14**-152-1892; Chem. Centr. Bl. **1**-693-1892. — ([71]) Wells et Metzger. Am. J. C. **26**-268-1901; Chem. Centr. Bl. **2**-905-1901. — ([72]) Setterberg. Akad. Svensk. Förhandl. **6**-27-1882. — ([73]) Remsen et Brigham. Am. J. Sc. **14**-179-1892. — ([74]) Wells et Foote.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Iodure de bismuth et de cœsium $3CsI2BiI^3$. Wells et Foote.

Azotate de bismuth et de cœsium $2CsAzO^3Bi\ (AzO^3)^3$. Wells ([54]).

Fluorure de cœsium et de bore $BoFl^3 . CsFl$. Godeffroy ([75]).

Borate de cœsium $3Bo^2O^3 . Cs^2O$. Reischle ([76]). Précipité cristallin.

Carbure de Cœsium. C^2Cs^2 en lamelles cristallisées (H. Moissan) ([76a]). Prend naissance par la décomposition du précédent à 300°: chauffé au-dessous du rouge sombre dans le vide, se sépare en ses éléments. Avec l'eau, donne un dégagement d'acétylène pur. Réducteur énergique. S'enflamme au contact du fluor, du chlore, du brome ou de la vapeur d'iode.

Carbonate de cœsium CO^3Cs^2. Bunsen ([17]). — 100 p. d'alcool dissolvent 11p,1 de ce sel à 19° et 20p,1 à 100°. Il fond au rouge et ne perd pas d'acide carbonique à température plus élevée.

Bicarbonate de cœsium CO^3CsH. Bunsen ([17]). Gros cristaux prismatiques. Sa solution perd de l'acide carbonique par ébullition.

Fluosilicate de cœsium $SiFl^6Cs^2$. Cristallise dans sa solution à 100° en cubo-octaèdres. Preis ([77]).

Acétylure acétylénique de cœsium $C^2Cs^2C^2H^2$ obtenu par l'action de l'acétylène sur la solution du cœsium-ammonium dans l'ammoniac liquide; fond vers 300°, est décomposé par l'eau à froid H. Moissan ([76a]). Ce corps prend encore naissance lorsque l'on chauffe à + 42° de l'hydrure de cœsium dans du gaz acétylène. H. Moissan ([78]). Une trace d'eau suffit pour amorcer la réaction et la produire à la température ordinaire. Réducteur très énergique. Vers 300° il réduit le bioxyde de plomb et l'oxyde de cuivre avec incandescence. Réaction explosive. Projeté sur l'acide sulfurique froid ou sur l'acide chlorhydrique, il s'enflamme en se déplaçant vivement à la surface du liquide. (H. Moissan.)

Chlorure de cœsium et d'étain $SnCl^2CsCl$ — découvert par Sharples. Cristallise en octaèdres; poids spécifique : 3,508 à 20°,5 (Stolba) ([19]).

C. Chabrié,

Chargé de cours à l'Université de Paris.

Am. J. Sc. (4)-3-461-1900; Chem. Centr. Bl. (2)-97-95-1897. — ([75]) Godeffroy. Ber. Chem. Gesell. 9-1564-1876. — ([76]) Reischle. Z. anorg. Chem. 4-166-1893; Chem. Centr. Bl. 2-355-1893. — ([76a]) H. Moissan. C. R. 136-1217-1903. — ([77]) Preis. J. prakt. Chem. 103-410; 195-1868. — ([78]) H. Moissan. C. R. 136-1522-1903.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

RUBIDIUM Rb = 85,4

État naturel. — Le rubidium a été extrait d'abord du lépidolithe de Saxe. Celui de Rosena, qui est un mica fluoré à base de potasse, contient environ 0,24 pour 100 d'oxyde de rubidium et seulement des traces de cœsium (1). Le lépidolithe (2) de Prague (Bohême) renferme à peu près autant de rubidium et de cœsium, tandis que la triphylline (3) contient, comme le lépidolithe de Saxe, notablement plus de rubidium que de cœsium. On trouve encore du rubidium dans l'orthoclase (4) de Carlsbad; dans le lépidolithe d'Amérique (5) (celui d'Hébron, dans l'État du Maine a la même teneur en rubidium que celui de Rosena); dans le mélaphyre (6), dans la pétalithe d'Utoë (2), dans le mica de Zinnwald (7), dans le basalte (8), dans la carnallite de Stassfurt (9), dans l'alun de Vulcano (10), dans les cendres de quelques arbres, surtout du chêne (11), dans les cendres des betteraves (2) qui, selon Grandeau, peuvent donner 1gr,87 de chlorure Rb Cl par kilogramme de salin. Ce rendement, d'après Lefèvre (12), varierait de 1gr,3 à 2gr,1 dans les diverses betteraves.

On a encore trouvé le rubidium dans les feuilles du tabac, le tartre des vins, le thé, la coca, le café (2), les eaux mères du raffinage du salpêtre (2 et 14).

Il est tout à fait remarquable de voir certaines plantes ne pas assimiler le rubidium de terrains relativement riches en cet élément, et, au contraire, d'autres plantes le fixer quoique sa rareté dans le terrain où elles poussent soit telle que l'analyse spectrale ne l'ait pas signalé.

Les eaux minérales, contenant du rubidium, sont celles de Durkheim (près d'Heidelberg); celles de Kissisigen, de Theodorshall près Kreuznach, de Nauheim, de Ungernach à Bade (0gr,0013 Rb Cl par litre); celle de Kochbrunnen à Wiesbaden, de Soden près Francfort (Bunsen), de Hall (Autriche), d'Ebensee, d'Aussee (13), de Vichy (2) (source Grande-Grille), du Mont-Dore, de Bourbonne-les-Bains (2) dans la Haute-Marne, qui semble plus riche que les précédentes (0gr,019 Rb Cl par litre d'après Grandeau). W. N. Hartley et H. Ramage (14) ont décelé la présence du rubidium dans des minerais de fer et dans les météorites.

La production annuelle du rubidium est limitée par les demandes peu fréquentes qui sont faites aux fabricants de produits chimiques par la

(1) Kirchhoff et Bunsen. An. Chem. Pharm. Lieb. **113**-337-1860. — (2) Grandeau. An. Ch. Ph. (3)-**137**-172-1879. — (3) Grandeau et Blake. Am. J. Sc. (2)-**33**-274-1862. — (4) Erdmann. J. prakt. Chem. **86**-448-1862. — (5) Allen. Am. J. Sc. (2)-**34**-367-1862. — (6) Laspeyres. An. Chem. Pharm. Lieb. **134**-349-1865. — (7) Schrötter. Sitz. Akad. Wien. (2)-50-268-1865. — (8) Engelbach. An. Pharm. **135**-129-1865. — (9) Erdmann. J. prakt. Chem. **86**-377-1862. — (10) Cossa. Gazzet. ch. ital. (3)-**2**-106-1872. — (11) Thann. An. Pharm. Supp. **2**-84. — (12) Lefèvre. C. R. **55**-430-1862. — (13) Schrötter. Sitz. Akad. Wien. 44-218-1862. — (14) Wal-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

consommation des laboratoires. Elle est donc faible et variable; mais, si le rubidium trouvait des applications, les sources naturelles, énumérées plus haut, permettraient d'en extraire plusieurs tonnes par an.

Le prix de l'alun de rubidium et de potassium est d'environ 12 francs le kilogramme.

Historique. — La découverte du rubidium a suivi de près celle du cœsium donnant ainsi une nouvelle preuve de la valeur de la méthode spectroscopique de Kirchhoff et Bunsen (1). C'est le 28 février 1861 que l'Académie de Berlin recevait la nouvelle de la découverte d'un nouveau métal alcalin extrait du lépidolithe de Saxe, le rubidium.

Le lépidolithe était traité de manière à fournir les chloroplatinates alcalins. Le précipité de chloroplatinate obtenu était formé surtout du sel de potassium, métal dont la présence était facile à reconnaître au spectroscope. Mais, en lavant une vingtaine de fois à l'eau bouillante ce chloroplatinate, on finissait par apercevoir, dans la partie insoluble examinée au spectroscope, deux nouvelles raies violettes entre Sr(δ) et K(β), puis, en continuant les lavages, on obtenait un résidu fournissant des raies dans le rouge, le jaune et le vert. Deux raies rouges surtout au delà de K(α) à l'extrémité du spectre paraissaient caractéristiques, mais toutes ces raies nouvelles étaient dues à un métal nouveau qui fût appelé *rubidium*, de *rubidus*, mot qui servait chez les anciens à désigner le rouge le plus foncé (on trouve dans Aulu-Gelle : *Rubidus autem est rufus atrior et nigrore multo inustus*).

Il est à remarquer que le traitement que nous venons d'indiquer pouvait réussir à Bunsen parce que, dans le lépidolithe de Rosena, dont il se servait, le rubidium n'est pas accompagné du cœsium. S'il avait pris celui de Prague, ce qu'il fit depuis, il eût fallu (15) séparer les deux métaux alcalins; nous avons parlé à l'article relatif au cœsium des divers moyens de séparer le cœsium du rubidium.

Lorsque Bunsen obtint, pour la première fois, le chloroplatinate de rubidium, il dut avoir recours à une méthode capable de lui indiquer le moment où il arrivait à avoir un chloroplatinate ne renfermant plus que le métal nouveau. Cette méthode consistait à réduire le sel à chaud par l'hydrogène, à reprendre par l'eau, à faire cristalliser le chlorure alcalin, à l'examiner au spectroscope, à y doser le chlore. De cette manière il obtenait la teneur en chlore; il dissolvait de nouveau le chlorure, il le précipitait par l'acide chloroplatinique, il recueillait et lavait le sel à l'eau chaude, il le séchait, le réduisait par l'hydrogène à chaud, le reprenait par l'eau, filtrait et évaporait. Le nouvel échantillon de chlorure de rubidium était analysé, et ainsi de suite, jusqu'à ce que deux dosages de chlore, exécutés sur deux échantillons de chlorure alcalin consécutifs, donnassent le même nombre pour le chlore.

(1) Sir Noël Hartley et Hugh-Ramage. Proc. Roy. Soc. Dublin. **8**-703-1898; J. Chem. Soc. **71**-533-1897. — (15) Bunsen. An. Chem. Pharm. Lieb. **122**-347-1862. — (16) Berzélius. Traité de

[C. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Bunsen s'est aussi fondé sur la propriété du carbonate de rubidium d'être presque insoluble dans l'alcool pour purifier les composés de ce métal après les avoir transformés en carbonate. Grandeau [2] a fait cette opération, en transformant le mélange des chlorures alcalins en nitrates et en chauffant les nitrates avec de l'acide oxalique.

Les principaux procédés, indiqués pour attaquer le lépidolithe, sont ceux de Berzélius [16], de Regnault [17] et de Lunglmayr [18] qui chauffent le minéral avec de la chaux; ceux de Troost [19] qui traite le lépidolithe par un mélange de carbonate et de sulfate de baryte, et enfin de Lecoq de Boisbaudran [20] qui attaque le lépidolithe par l'acide fluorhydrique (ou par un mélange d'acide sulfurique et de fluorine). Le procédé de Lecoq de Boisbaudran donne une masse qui, reprise par l'eau, fournit une solution qui, après précipitation par le carbonate de soude, ne contient plus que les alcalis. Dans la méthode de Troost, la lixiviation de la masse saline, qui surmonte le culot vitreux du fond du creuset, donne une solution renfermant les sulfates alcalins.

Peterson [21] a conseillé de traiter le lépidolithe d'abord fondu et réduit en poudre par de l'acide sulfurique chaud et concentré. La masse est ensuite étendue d'eau et filtrée chaude. On concentre la solution jusqu'à ce qu'elle marque 40° Bé et on laisse le dépôt se former; il est constitué par un mélange d'aluns de rubidium et de cœsium que l'on sépare en se fondant sur leurs différences de solubilité déterminées par Redtenbacher.

Parmentier [22] a fait voir que l'acide silico-molybdique ou son sel d'ammoniaque donne des précipités dans les solutions des sels solubles de rubidium et de cœsium et que le silico-molybdate de rubidium peut être sparé du sel correspondant de cœsium par des lavages suffisamment prolongés.

Préparation. — La préparation du rubidium se fait facilement par la méthode récente d'Erdman et Kœthner [23] en réduisant l'hydrate de rubidium par de la limaille de magnésium dans un tube de fer chauffé au rouge. Les vapeurs vont se condenser sous la forme demi-fluide rappelant un peu le mercure; on les recueille sous une couche d'un hydrocarbure liquide quelconque. On ne peut guère penser à réduire le carbonate de rubidium par le charbon lorsque l'on se propose d'opérer en grand comme l'a fait cependant Bunsen en 1863 (méthode de Brunner). On serait conduit à des explosions dangereuses. Mais Graëfe et Eckart [24] et plus anciennement Winckler [25] ont montré qu'il était possible de réduire le carbonate par le magnésium.

Chimie. 2e édit. franç. **2**-89-1862. — [17] Regnault. Traité de chimie. 3e édit. **2**-201-1889. — [18] Lunglmayr. Polyt. J. Dingl. **171**-243-1864. — [19] Troost. C. R. **43**-921-1856. — [20] Lecoq de Boisbaudran. B. Soc. Ch. **17**-551-1872. — [21] Peterson. Polyt. J. Dingler. **224**-176-1877. — [22] Parmentier. Thèse pour le doctorat ès sciences. Paris, juin 1882. — [23] Erdmann et Köthner. An. Ch. Pharm. Lieb. **294**-55-1899. — [24] Graëfe et Eckart. Z. anorg. Chem. **22**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Beketoff ([26]) a réduit l'hydrate de rubidium par l'aluminium et a obtenu un dégagement de gaz hydrogène, des vapeurs de rubidium que l'on pouvait condenser, et un résidu fixe d'aluminate de rubidium.

Au point de vue rétrospectif, nous devons rappeler les premières tentatives de Kirchhoff et Bunsen pour obtenir le rubidium par électrolyse de son chlorure fondu seul ou en présence de chlorure de calcium, et en entourant l'électrode négative, formée d'une tige de fer, d'une cloche remplie d'hydrogène. Ces essais n'avaient pas donné de résultats heureux. En employant le mercure comme cathode et une solution concentrée et neutre de chlorure de rubidium, on obtint facilement l'amalgame. La première préparation qui donna à Bunsen le rubidium sous sa forme métallique et en quantité telle qu'il pût étudier ses propriétés, consistait à chauffer un mélange intime de bitartrate de rubidium (89,55 pour 100) de tartrate neutre de chaux non déshydraté (8,46 pour 100) et de noir de fumée (1,99 pour 100). Le mélange était introduit dans un canon de fusil recourbé. Un réfrigérant métallique, parcouru par un courant d'eau, était introduit dans l'orifice libre du canon de fusil afin de refroidir brusquement les vapeurs du métal et d'éviter la formation des produits explosifs résultant de la combinaison du métal avec l'oxyde de carbone. Le rubidium était recueilli sous une couche de pétrole. En opérant sur 75 grammes de bitartrate, Bunsen obtint 5 grammes de métal, soit 1/5 environ du rendement calculé. Setterberg ([27]) a repris cette méthode et a opéré sur de grandes quantités (1500 grammes de bitartrate de rubidium à la fois).

Il semble que le procédé de Erdman et Köthner, décrit plus haut, est celui que l'on doive préférer aux autres. Il vaut mieux conserver le rubidium dans un tube plein d'hydrogène que dans du pétrole ([27]).

Pour obtenir un échantillon de rubidium bien brillant, on peut décomposer dans un tube de verre l'hydrure de rubidium, en le chauffant dans le vide au-dessus de 300° (H. Moissan).

Propriétés physiques. — Le rubidium fond à $+38°,5$ mais il est mou à partir de $-10°$ et sa consistance rappelle celle de la cire (Bunsa). Son poids spécifique est de 1,516, ou mieux 1,5220 à 15°. L'accroissement du volume à la fusion est de $0^{cc},01657$ pour un gramme de métal (Eckardt) ([28]).

Le spectre du rubidium est encore facile à reconnaître lorsque l'on ne dispose que d'une goutte de solution de chlorure ne renfermant que $0^{gr},0002$ de ce sel qui est le meilleur composé du rubidium pour les observations spectroscopiques. Les raies faciles à observer sont celles correspondant aux longueurs d'onde : 780 — 629,7 — 520,3 — 421,6 — 420,2. On peut reconnaître assez aisément celles dont les longueurs

158-1899. — ([25]) Cl. Winckler. Ber. Chem. Gesell. **23**-51-1890. — ([26]) Beketoff. J. Soc. Chim. russe. 363-1888; Ber. Chem. Gesell. **21**-424-1888. — ([27]) Setterberg. An. Chem. Pharm. Lieb. **211**-100-1882. — ([28]) Eckart. An. Ph. Chem. Wiedm (4)-**1**-790-1877. — ([29]) Arnaud de Gra-

[C. CHABRIÉ]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

d'onde sont : 572,4 et 565,0; puis enfin les suivantes, difficiles à voir : 795,1 — 615,9 — 605,9 — 542,9 — 535,9 — 525,9 — 519,4 — 516,1 — 508,5 — 502,1 et un éclairage du fond de 605,9 à 427. (Lecoq de Boisbaudran. *Spectres lumineux*) (p. 46).

A de Gramont[29] a étudié le spectre du rubidium dans l'étincelle condensée, et a découvert deux raies dans le violet. Hugh Ramage[30], en observant le spectre du rubidium et d'autres métaux dans la flamme du chalumeau oxyhydrique, a développé des considérations relatives aux rapports existant entre leurs spectres et leurs poids atomiques. Lehmann[31] a étudié la partie ultra-rouge du spectre.

Propriétés chimiques. — Les propriétés chimiques du rubidium sont d'une manière générale celles du cœsium et du potassium. Les différences entre les solubilités des sels de ces trois métaux ont permis de les séparer et elles ont déjà été indiquées. Les combinaisons du rubidium, avec les autres éléments qui le précèdent dans la classification adoptée dans cet ouvrage, seront indiquées plus loin. Je citerai cependant ce fait, découvert récemment, qu'à la température ordinaire, l'oxygène absolument sec est absorbé par le rubidium avec formation de l'oxyde RbO^2 (Erdman et Köthner)[32].

Propriétés physiologiques. — L'action physiologique des sels de rubidium a été étudiée par Grandeau qui avait recherché leur toxicité sur le chien et le lapin, par Rabuteau[33] qui avait ingéré sans malaise $0^{gr},25$ d'iodate de rubidium et qui avait montré qu'une dose double peut être supportée par un chien, par Lander, Brunton et Cash[34] qui avaient fait des expériences sur les grenouilles. Mais c'est aux travaux de Ch. Richet[35] que sont dues nos connaissances précises sur cette question. Il a montré que les sels de rubidium, le chlorure principalement, agissent comme ceux de potassium en provoquant la mort par arrêt du cœur.

Par injection intra-veineuse, Richet a établi que le poids de rubidium nécessaire, pour tuer 1 kilogramme d'animal, est d'environ 1 gramme pour le lapin, le cobaye, le pigeon et la tortue et que les poids correspondants de lithium et de potassium sont tels que, pour les trois métaux alcalins considérés, ces quantités sont entre elles comme leurs poids atomiques respectifs.

Caractères et analyse. — La très faible solubilité du chloroplatinate de rubidium est un caractère qui permet de le différencier des autres alcalins sauf du cœsium, mais la différence de solubilité des bitartrates de cœsium et de rubidium rend facile la séparation de ces deux métaux rares. Le silico-molybdate de cœsium étant absolument insoluble

MONT. C. R. **126**-1515-1898. — [30] HUGH RAMAGE. Proc. Roy. Soc. **70**-505-1902. — [31] LEHMANN. Ar. Weiss. Phot. **2**-216. — [33] RABUTEAU. Éléments de chimie minérale 409-1885. — [34] LANDER BRUNTON et CASH. Proc. Roy. Soc. 226-1883. — [35] CH. RICHET. C. R. **101**-667 et 707-1885 et

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

dans l'eau tandis que celui de rubidium l'est peu, fournit un nouveau procédé analytique. En plus de ces propriétés, on peut dire que l'examen au spectroscope est le plus sûr moyen de reconnaître le rubidium quand les réactifs généraux du potassium pourraient le faire confondre, soit avec ce métal, soit avec le cœsium.

Lorsque le rubidium est séparé des autres alcalins et qu'on se propose de le doser, le mieux est de le précipiter à l'état de chloroplatinate, qu'on lave rapidement et qu'on décompose ensuite à chaud par l'hydrogène. On peut alors reprendre par l'eau et peser le platine ou mieux doser le chlore dans cette eau. On peut encore évaporer cette solution en présence d'acide sulfurique et peser après calcination le sulfate de rubidium.

A. C. Huysse ([36]) a indiqué une réaction permettant de reconnaître au microscope de petites quantités de potassium, de rubidium, de cœsium en traitant leur solution évaporée et additionnée d'alcool par une solution hydro-alcoolique d'un réactif préparé en mélangeant le produit de l'action de l'acide chlorhydrique sur le nitrate basique de bismuth, le tout étant additionné de thiosulfate de soude.

Le cœsium, le rubidium et le potassium donnent avec ce réactif des cristaux aciculaires monocliniques d'un vert jaune faciles à reconnaître. Philip E. Browning ([37]) a précisé les conditions de température auxquelles les bisulfates et les sulfates de cœsium et de rubidium se forment.

Poids atomique. — On a déterminé le poids atomique du rubidium en précipitant un poids donné de son chlorure par le nitrate d'argent ou en précipitant un poids donné de son sulfate par le chlorure de baryum.

La première méthode fournit à Bunsen des nombres dont la moyenne est 85,56, à Picard ([38]) des nombres dont la moyenne est 85,41, à Godefroy ([39]) une moyenne égale à 85,525.

La seconde méthode a fourni à Grandeau le nombre 85,40. Meyer et Seubert ([40]) ont donné 85,2 et Van der Plaat 85,4. On a fait remarquer qu'en doublant le poids atomique du potassium et en lui ajoutant celui du lithium on trouve celui du rubidium : $39{,}15 \times 2 + 7{,}3 = 85{,}53$.

HYDRURE DE RUBIDIUM $RbH = 86{,}41$ (Rb : 98,83 ; H. : 1,16).

Moissan ([41]) le prépare en mettant du rubidium bien exempt d'huile de naphte dans une nacelle de fer, placée elle-même dans un tube de verre horizontal traversé par un courant d'hydrogène pur et sec. On chauffe la partie inférieure du tube à 300° et l'on augmente un peu la pression du gaz dans l'appareil pour éviter que les vapeurs de rubidium ne se condensent en même temps que l'hydrure. Le produit se présente sous la forme d'aiguilles prismatiques, incolores, se dissociant dans le vide à 300°. Sa densité est 2. Les propriétés sont les mêmes que celles de l'hydrure de cœsium déjà décrit.

102-57-1886. — ([36]) A. C. Huysse. Z. Anal. Chem. **39**-9-1900. — ([37]) Philip E. Browning. J. Chem. Soc. 132-(2)-175-1902. — ([38]) Picard. J. prakt. Chem. **86**-449-1862. — ([39]) Godeffroy. An. Chem. Pharm. Lieb. **181**-100-1876. — ([40]) Lothar, Meyer et Seubert. Atomgew. der Elem. Leipzig, 1883.

[*C. CHABRIÉ.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

CHLORURE DE RUBIDIUM = 120,85 (Rb. : 70,67; Cl : 29,33).

Le chlore se combine au rubidium sous l'influence de la chaleur. Le chlorure de rubidium se précipite en cristaux cubiques brillants quand on neutralise une solution d'hydrate de rubidium Rb (OH) par l'acide chlorhydrique. (Erdmann) [42] l'obtient en fondant ensemble de l'alun de rubidium et de fer avec du marbre calciné et du chlorure d'ammonium. Cristaux cubiques, volatils dans la flamme, fondant au rouge. Poids spécifique 2,20. Solubilité : 76,38 à 1°, 82,89 à 7°. (Godeffroy) [43] a obtenu des combinaisons du chlorure de rubidium avec les chlorures des métaux lourds. (Boltwood) [44] (Doumer) [45].

BROMURE DE RUBIDIUM = 165,56 (Rb : 51,64; Br : 48,35).

Le brome se combine avec le rubidium sous l'influence de la chaleur. La solution de carbonate de rubidium, neutralisée par l'acide bromhydrique, donne le bromure en cubes brillants, de goût salé. Poids spécifique 2,78 (Clarke). Solubilité dans l'eau : 98 à 5°, 104,8 à 16° (Reissig) [46].

Les composés suivants : $RbBr^3$, $RbClBr^2$, $RbCl^2Br$, s'obtiennent en dissolvant le chlorure ou le bromure de rubidium dans la quantité correspondante d'halogène. Ils sont tous monocliniques et sont décomposés par les alcalis (Wells) [47].

IODURE DE RUBIDIUM = 212,25 (Rb : 40,23; I : 59,76).

Il s'obtient par l'action de l'iode sur le rubidium sous l'action de la chaleur, ou en neutralisant le carbonate de rubidium par l'acide iodhydrique. Erdmann [42] l'obtient en traitant la solution d'alun de rubidium par de la chaux (ou baryte ou strontiane) et de l'iodure de calcium (baryum ou strontium).

$$(SO^4)^4Rb^2Al^2 + 5\,Ca(OH)^2 + CaI^2 = 2RbI + 4SO^4Ca + 2Al(OH)^3.$$

Poids spécifique : 3,2 (Clarke), 3,447 (Erdmann). Solubilité : 137,5 à 6°,9; 152 à 17°,4.

Les composés : RbI^3, $RbBr^2I$ (Herby et Black) [48], $RbCl^2I$, $RbClBrI$, s'obtiennent de la même façon que les composés polybromés ou chlorobromés et ont les mêmes propriétés générales (Wells, Wheeler et Penfield) [49].

PROTOXYDE DE RUBIDIUM Rb^2O = 186,8 (Rb : 91,43; O : 8,56).

Se présente sous l'aspect d'une pellicule gris bleu, recouvrant le rubidium métallique laissé à l'air. Beketoff [50] obtint, parmi les produits

— [41] H. Moissan. C. R. **136**-587-1903. — [42] Erdmann. An. Chem. Pharm. Lieb. **232**-3-1886. — [43] Godeffroy. An. Chem. Pharm. Lieb. (3)-**12**-47; **9**-345-1854. — [44] Boltwood. Z. Ph. Chem. **22**-132-1879. — [45] Doumer. C. R. **110**-41-1890. — [46] Reissig. An. Chem. Pharm. Lieb. **127**-55-1863. — [47] Wells. Am. J. Sc. (3)-**43**-475-1892. — [48] Herby et Black. Am. Chem. J. **18**-847-1896; Chem. Centr. Bl. (1)-**97**-155-1897. — [49] Wells, Wheeler et Penfield. Am.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

résultant de la combustion du rubidium dans un creuset d'argent, une masse qui ne dégageait aucun gaz avec l'eau et qui était bien du protoxyde de rubidium.

Chaleur de formation : $Rb^2 + O = Rb^2O + 94\,900$ cal.

Bioxyde de rubidium RbO^2. — Se présente sous la forme de lames brun foncé. N'attaque pas l'aluminium et donne, avec l'eau, de l'hydrate de rubidium et de l'eau oxygénée. D'après les recherches d'Erdmann et de Köthner le composé Rb^2O n'existerait pas, mais seulement le bioxyde.

HYDRATE D'OXYDE DE RUBIDIUM $RbOH = 102{,}41$ (Rb : 83,59 ; O : 15,62 ; H : 0,98).

Il se forme quand on projette du rubidium dans l'eau. On l'obtient en précipitant une solution de sulfate de rubidium par l'eau de baryte, et en évaporant la solution dans une capsule de platine. Masse sèche sans cristallisation définie. Fond au rouge. Soluble dans l'eau en donnant un liquide sirupeux très alcalin. Se carbonate facilement à l'air (Bunsen, Beketoff) [53], (Raoult) [54].

Difluoiodate de rubidium IO^2F^2Rb. — S'obtient comme le sel correspondant de potassium, et est isomorphe avec celui-ci (Weinland et Lauenstein) [51].

Tétrafluoiodate de rubidium IO^2F^2Rb, $IO^2F^2H. + 2H^2O$. — Analogue au sel correspondant de cœsium (Weinland et Köppen) [52].

Chlorate de rubidium ClO^3Rb. — S'obtient en traitant le sulfate de rubidium par le chlorate de baryte ; cristaux blancs, de goût salé. Solubilité : 2,8 à 4°,7 ; 3,9 à 15° ; 4,9 à 18°,2 ; 5,1 à 19° (Reissig).

Perchlorate de rubidium ClO^4Rb. — S'obtient en précipitant une solution d'un sel de rubidium par l'acide perchlorique. Cristaux microscopiques à base rhombe. Fond facilement à la chaleur et se transforme au rouge faible en chlorure de rubidium et oxygène (Louguinine) [55].

Iodate de rubidium IO^3Rb. — Se présente sous forme d'un précipité cristallin en traitant un molécule de carbonate de rubidium par une molécule d'anhydride iodique I^2O^5. Solubilité : 2,1 à 25°.

Iodate acide de rubidium IO^3Rb, IO^3H. — Se précipite sous forme de poudre cristalline quand on mélange une solution chaude de chlorure de rubidium avec de l'anhydride iodique I^2O^5. Peu soluble dans l'eau.

J. Sc. (3)-**43**-475-1892 ; Z. anorg. Chem. **1**-442-1892. — [50] Beketoff. B. Ac. Pétersb. **1**-117-1894. — [51] Weinland et Lauenstein. Z. anorg. Chem. **20**-50-1899. — [52] Weinland et Köppen. Z. anorg. Chem. **22**-256-1900. — [53] Beketoff. J. soc. ch. russe. **363**-1568-1888. — [54] Raoult. C. R.

[C. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

— IO^3Rb, $2IO^3H$. — S'obtient par l'action de l'anhydride iodique sur une solution d'iodate de rubidium, ou par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'iodate de rubidium.

— IO^3H, RbCl. — Résulte de la décomposition à l'air de $RbCl^4I$. Grosses aiguilles incolores, monocliniques (Wheeler et Penfield) [56].

Sulfure de rubidium. — Le rubidium brûle avec une flamme vive dans la vapeur de soufre.

SULFATE DE RUBIDIUM $SO^4Rb^2 = 266,86$ (Rb : 64,00; S : 12,01; O : 23,98).

S'obtient en neutralisant l'hydrate de rubidium ou le carbonate de rubidium par l'acide sulfurique. Erdmann [42] le prépare en traitant une solution chaude d'alun de rubidium par un lait de chaux; on précipite l'excès de chaux par du carbonate de rubidium et on neutralise finalement par l'acide sulfurique. Gros cristaux vitreux à base rhombe. Fond au rouge vif et se volatilise à haute température. Solubilité : 42,4 à 10° (Bunsen). Une molécule se dissout dans 40,9 d'eau à 0° et dans 21,5 à 49° (Etard) [57], (Doumer) [45]. Poids spécifique à 20° par rapport à l'eau : à 4°, 3,61; à 60°, 3,59 (Tutton) [58].

Bisulfate de rubidium SO^4RbH. — La solution de carbonate de rubidium, traitée par un excès d'acide sulfurique, évaporée à sec et calcinée, donne un résidu cristallin, qui, à haute température, perd la moitié de son acide sulfurique. Sa composition est alors $S^2O^7Rb^2$; cristallisé dans l'eau, il donne SO^4RbH en prismes courts à base rhombe (Bunsen).

Octosulfate de rubidium $8SO^3.Rb^2O$. — S'obtient comme l'octosulfate de potassium par l'action de l'anhydride sulfurique sur le sulfate de rubidium. Le composé perd $6SO^3$ par la chaleur et il reste $S^2O^7Rb^2$ (Weber) [50].

Dithionate de rubidium $S^2O^6Rb^2$. — S'obtient par double décomposition en partant du sel de baryte. Prismes hexagonaux, isomorphes avec $S^2O^6K^2$ (Piccard) [60], (Topsoë et Christiansen) [61].

Persulfate de rubidium $S^2O^8Rb^2$. — S'obtient par l'électrolyse d'une solution, fortement refroidie et acidulée par l'acide sulfurique, de sulfate de rubidium (Foster et Smith) [62], ou par double décomposition, au moyen du sel d'ammonium (Marshall). Il est isomorphe avec le sel d'ammonium et non avec celui de potassium, mais forme, avec lui, des mélanges isomorphes monocliniques; il présente ce qu'on appelle l'isodimorphie (Foster et Smith) [63].

97-941-785-1883. — [55] Louguinine. An. Chem. Pharm. Lieb. **121**-133-1862. — [56] Wheeler et Penfield. Am. J. sc. (3)-**46**-133-1893 ; Chem. Centr. Bl. **2**-506-1892. — [57] Etard. C. R. **106**-740-1888 ; Chem. Centr. Bl. 572-1888. — [58] Tutton. Z. Kryst. **24**-1-1893. — [59] Weber. Ber. Chem. Gesell. **17**-2409-1884. — [60] Piccard. J. prakt. Chem. **86**-456-1862. — [61] Topsoë et Christiansen. Vidensk. Selsk. Skr. (5)-**9**-662. — [62] Foster et Smith. Am. Chem. J. **21**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Difluodisulfate de rubidium $S^2O^7Rb^3.HF + H^2O$. — S'obtient comme le sel correspondant de potassium et a des propriétés analogues (Weinland et Alfa) (64).

Difluodithionate de rubidium $S^2O^5F^2Rb^2 + 3H^2O$. — Correspond au sel analogue de potassium (Weinland et Alfa) (64).

Bromure de rubidium et de sélénium $SeBr^4, 2RbBr$. — S'obtient au moyen du bromure de rubidium, du sélénium et du brome. Cristaux rouges (Lenher) (67).

Séléniate acide de rubidium SeO^4RbH. — Cristaux hygroscopiques, non isomorphes du composé correspondant du tellure (Norris et Klingmann) (65).

Difluoséléniate de rubidium $Se^2O^7F^2Rb^3H + H^2O$. — Analogue au sel de potassium (Weinland et Alfa) (64).

— $2SeO^2, RbCl + 2H^2O$. — Cristallise dans une solution faiblement chlorhydrique d'acide sélénique et de chlorure de rubidium (Mulhmann et Schäfer) (66).

Tellurate de rubidium $TeO^4Rb^2 + 3H^2O$. — Prismes, solubles dans environ 10 parties d'eau froide.

Bitellurate de rubidium $TeO^4RbH + {}^1/_2H^2O$. — Soluble dans environ 20 parties d'eau froide; n'est pas isomorphe de SeO^4RbH (Norris et Klingmann).

Difluotellurate de rubidium $TeO^3F^2Rb^2 + 3H^2O$. — Analogue au sel de potassium (Weinland et Alfa).

Iodotellurate de rubidium $2TeO^3, Rb^2O, I^2O^5 + 6H^2O$.—Correspondant au sel de potassium (Weinland et Prause) (68).

Amidure de rubidium AzH^2Rb. — S'obtient en chauffant, dans un courant de gaz ammoniac, du rubidium placé dans une nacelle d'argent jusqu'à production d'un liquide bleu foncé. Cristallisé en lamelles, décomposé par l'eau en ammoniaque et hydrate de rubidium (Titherley) (69). Se prépare aussi par l'action du gaz ammoniac sur l'hydrure (Moissan).

Rubidium-ammonium AzH^3Rb. — H. Moissan (69 *a*) le prépare par l'action du gaz ammoniac liquéfié sur le métal. L'attaque commence à $-3°$. Composé cristallin.

934-1899; Chem. Centr. Bl. **II**-99-951-1897. — (63) Foster et Smith. Am. Chem. J. **22**-48-1899; Chem. Centr. Bl. **I**-582-1900. — (64) Weinland et Alfa. Ber. Chem. Gesell. **31**-125-1898; Z. anorg. Chem. **21**-43-1899. — (65) Norris et Klingmann. Am. Chem. J. **26**-518-1901; Chem. Centr. Bl. **2**-1111-1901. — (66) Mulhmann et Schäfer. Ber. Chem. Gesell. **26**-1008-1893. — (67) Lenher. J. Am. Chem. Soc. **20**-555-1898; Chem. Centr. Bl. **II**-98-658-1898. — (68) Weinland et Prause. Ber. Chem. Gesell. **33**-1015-1900; Z. anorg. Chem., **28**-45-1901. — (69) Titherley. Proc. Chem. Soc. **175**-46-1896. — (69 *a*) H. Moissan. C. R. **136**-1177-1903 —

[*C. CHABRIÉ.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

AZOTATE DE RUBIDIUM $AzO^3Rb = 147,44$ (Az : 0,95 ; O : 32,55 ; Rb : 57,92).

Il se prépare en neutralisant une solution de carbonate de rubidium par l'acide azotique. En refroidissant brusquement, on obtient de longues aiguilles, et, en refroidissant lentement, des prismes dihexagonaux. Il fond au rouge naissant en un liquide clair; à une forte chaleur, il perd de l'oxygène et se transforme en nitrite mélangé d'oxyde. Solubilité : 20,1 à 0°, 435 à 10° (Schultz) (70).

— AzO^3Rb, AzO^3H. — S'obtient en saturant de l'acide nitrique de poids spécifique 1,42 par de l'azotate de rubidium à faible température.

— AzO^3Rb, $2AzO^3H$. — S'obtient en saturant de l'acide nitrique de densité 1,50 par de l'azotate de rubidium et refroidissant au-dessous de 0°.

— AzO^3Rb, $5AzO^3H$. — Se formerait, d'après Ditte (71), en dissolvant de l'azotate de rubidium dans de l'acide nitrique fumant et laissant cristalliser; mais n'existerait pas, d'après Wells et Metzger (72).

Monophosphate de rubidium. — S'obtient au moyen de l'acide phosphorique et de l'hydrate de rubidium. Gros prismes incolores quadratiques, très solubles dans l'eau. L'alcool précipite le sel de sa solution. La solution a une réaction acide.

Biphosphate de rubidium $PO^4Rb^2H + H^2O$. — Liquide sirupeux, obtenu en traitant l'acide phosphorique par le carbonate de rubidium. La solution a une réaction alcaline. Si l'on traite la solution concentrée par un excès d'ammoniaque, il se précipite un phosphate de rubidium et d'ammoniaque, qui, dans le vide, perd de l'ammoniaque et laisse finalement le phosphate secondaire double.

Triphosphate de rubidium $PO^4Rb^3 + 4H^2O$. — Se prépare en faisant réagir 3 molécules de carbonate de rubidium sur 2 molécules d'acide phosphorique. Prismes indistincts, très hygrométriques. La solution a une réaction alcaline.

Métaphosphate de rubidium PO^3Rb. — Est obtenu en calcinant le sel primaire. Poudre blanche, infusible, soluble dans l'eau. La solution a une réaction neutre.

Pyrophosphate de rubidium $P^2O^7Rb^4$. — Se prépare par calcination du sel secondaire. Masse très hygroscopique neutre (Berg) (73).

Fluophosphate de rubidium $PO^3Rb, HF + H^2O = P(OH)^3RbO, F$. — Analogue au sel correspondant de potassium (Weinland et Alfa) (64).

Phosphotellurate de rubidium $P^2O^5, TeO^3, 1,5Rb^2O + 4,5H^2O$. — Cristaux non définis (Weinland et Prause) (68).

Chlorure de rubidium et d'arsenic $2AsCl^3$. $3RbCl$. — Cristaux jaune clair hexagonaux.

(70) Schultz. Jahresb. Techn. (2)-5-531-1859. — (71) Ditte. C. R. 89-576-1879. — (72) Wells et Metzger. Am. Chem. J. 26-271-1901. — (73) V. Berg. Ber. Chem. Gesell. 34-4181-1901.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

—— As^2O^5. Rb Cl. — Obtenu par cristallisation du précédent dans un acide étendu (Wheeler) (74).

Bromure de rubidium et d'arsenic $2AsBr^5$. 3 Rb Br. — Cristaux jaunes hexagonaux.

—— As^2O^5. Rb Br. — S'obtient comme l'analogue chloré.

Iodure de rubidium et d'arsenic $2AsI^5$. 3 Rb I. — Rouge foncé, isomorphe de l'analogue chloré.

—— As^2O^5. Rb I. — S'obtient comme l'analogue bromé.

Chlorures de rubidium et d'antimoine $SbCl^5$, Rb Cl. Cristaux monocliniques incolores. — $SbCl^5$, 6 Rb Cl. —2 $SbCl^5$, Rb Cl + H^2O. Monocliniques (Remsen et Saunders) (75), (Wheeler). — 2 $SbCl^5$, 3 Rb Cl. Cristaux jaune clair. — 3 $SbCl^5$, 5 Rb Cl. (Remsen). — 7 $SbCl^5$, 16 Rb Cl. — 10 $SbCl^5$, 23 Rb Cl. (Remsen et Saunders) (75). D'après Wells et Foote (77), ce sel aurait la formule : 3 $SbCl^5$, 7 Rb Cl.

Bromures de rubidium et d'antimoine $2SbBr^5$, 3 Rb Br. — 10 $SbBr^5$, 23 Rb Br (?) (Wheeler) (76).

Iodure de rubidium et d'antimoine $2SbI^5$, 3 Rb I. (Wheeler) (76). — $SbCl^5$, SbOCl, 2 Rb Cl. Prismes incolores brillants.

Chlorures de rubidium et de bismuth $BiCl^5$, Rb Cl, $4H^2O$. (Remsen). — $BiCl^5$, 3 Rb Cl. Précipité cristallin, décomposé par l'eau en Bi O Cl et Rb Cl. — $BiCl^5$, 6 Rb Cl.

Borate de rubidium $B^4O^7Rb^2$. — S'obtient par l'action d'une solution alcoolique d'acide borique sur une solution alcoolique d'hydrate de rubidium. Précipité cristallin.

Borate de rubidium hydraté $B^4O^7Rb^2$, $4H^2O$. — Se prépare en mélangeant les solutions bouillantes de 2 molécules d'acide borique et de 1 molécule de carbonate de rubidium. Il cristallise par refroidissement en cristaux à base rhombe, plus solubles dans l'eau chaude que dans l'eau froide (Reissig) (78), (Reissig et Reischle) (79).

Borofluorure de rubidium BF^4Rb. — S'obtient en traitant un sel de rubidium par l'acide borofluorhydrique. Solubilité : 0,55 à 20°, 1 à 100° (Godeffroy) (80).

Acétylure acétylénique de rubidium $C^2Rb^2C^2H^2$. — Se prépare comme celui de cœsium ; s'en distingue en ce qu'il n'attaque pas le bore

— (74) Wheeler. Am. J. sc. (3)-**46**-88-1893 ; Chem. Centr. Bl. **2**-560-1893. — (75) Remsen et Saunders. Am. Chem. J. **14**-152-1892 ; Chem. Centr. Bl. **1**-693-1892. — (76) Wheeler. Am. J. Sc. (3)-46-269. — (77) Wells et Foote. J. Am. chem. Soc. (4)-**3**-456-1881 ; Chem. Centr. Bl. **2**-97-95-1897. — (78) Reissig. Am. Chem. pharm. Lieb. **127**-33-1863. — (79) Reissig et Reischle. Z. anorg. Chem. **4**-166-1893 ; Chem. Centr. Bl. **2**-555-1893. — (80) Godeffroy. Ber.

[C. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

amorphe, à 350°. Composé cristallin hygroscopique (H. Moissan) ([80 a et 80 b]). Ne fournit pas de combinaison avec l'ammoniac liquéfié.

Carbure de rubidium C^2Rb^2. — Mêmes préparations et propriétés que le carbure de cœsium (H. Moissan) ([80 a]). Ce carbure décompose l'eau froide en produisant du gaz acétylène : $C^2Rb^2 + 2H^2O = C^2H^2 + 2RbOH$. C'est un réducteur très énergique qui se combine à la température ordinaire à la plupart des métalloïdes avec un grand dégagement de chaleur, et qui décompose facilement les oxydes au-dessous du rouge sombre.

CARBONATE DE RUBIDIUM $CO^3Rb^2 = 230,8$ (C : 5,20 ; O : 20,79 ; Rb : 74,00).

On évapore la solution d'hydrate, résultant de l'action du sulfate de rubidium sur l'hydrate de baryte, avec du carbonate d'ammoniaque, on reprend le résidu par l'eau et l'on évapore à nouveau. On obtient une masse de cristaux non définis, qui fondent par la chaleur dans leur eau de cristallisation en laissant une masse blanche. Cette dernière fond à 837° (Carnelley et Williams) ([81]) ; elle est déliquescente et soluble dans l'eau en lui donnant une réaction fortement alcaline, 0,74 de carbonate se dissolvent dans 100 parties d'alcali (Bunsen). Grandeau transforme le chlorure de rubidium en azotate de rubidium par l'acide azotique, traite l'azotate par de l'acide oxalique et une petite quantité d'acide tartrique, et calcine. La masse ainsi obtenue donne $CO^3Rb^2 . H^2O$.

Bicarbonate de rubidium CO^3RbH. — Se forme par un séjour prolongé du carbonate dans une atmosphère d'acide carbonique. Prismes vitreux, à réaction faiblement alcaline. La solution ou le sel sec perd à l'air la moitié de son acide carbonique.

Percarbonate de rubidium $C^2O^6Rb^2$. — S'obtient par voie électrolytique comme le sel de potassium. Sel blanc, très hygroscopique (Constant et v. Hausen) ([82]), (Hausen) ([83]).

Cyanure de rubidium CAzRb. — Cristallise en cubes, obtenus en mélangeant des solutions alcooliques d'acide cyanhydrique et d'hydrate de rubidium. La solution se décompose facilement.

Fluosilicate de rubidium SiF^6Rb^2. — Se prépare en traitant un sel de rubidium par l'acide hydrofluosilicique. Masse opaline.

C. Chabrié,
Chargé de cours à l'Université de Paris.

Chem. Gesell. **9**-1563-1876. — ([80 a]) H. Moissan. C. R. **136**-1217-1903. — ([80 b]) H. Moissan. C. R. **136**-1522-1903. — ([81]) Carnelley et Williams. J. Chem. Soc. **37**-125. — ([82]) Constant et V. Hansen. Z. Elektr. **3**-157-1897. — ([83]) V. Hausen. Z. Elektr. **3**-399-1897 ; Chem. Centr. Bl. **2**-96-881-1896 ; **1**-97-1041-1897.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

POTASSIUM K = 39,15

État naturel. — Le potassium est un métal beaucoup trop altérable à l'air pour se rencontrer à l'état natif. Mais on trouve assez abondamment plusieurs de ses combinaisons. Parmi les silicates, le feldspath orthose et le mica sont des sels de potasse, et c'est à la destruction lente des roches qui contiennent ces minéraux que l'on doit de trouver le potassium si abondamment répandu dans les divers terrains, les eaux, les végétaux et les animaux.

L'alunite est un sulfate double naturel à excès d'alumine que l'on trouve dans les terrains volcaniques et dont on attribue la formation à la réaction des vapeurs sulfureuses sur les roches feldspathiques.

Dans les anciens dépôts salins provenant de l'évaporation des mers, tels que ceux de Stassfurt-Anhalt ou ceux de Kalusz, dans les Karpathes, on rencontre un grand nombre de sels potassiques, qui sont presque toujours des sels doubles provenant de la réaction des diverses matières salines contenues dans les eaux mères. Ces sels sont les suivants :

Chlorure de potassium ou sylvine.	KCl
Carnallite.	$KCl.\ MgCl^2,\ 6\ H^2O$
Douglasite.	$2\ KCl,\ FeCl^2,\ 2\ H^2O$
Schönite.	$K^2SO^4,\ MgSO^4,\ 6\ H^2O$
Kaïnite.	$K^2SO^4,\ MgSO^4,\ MgCl^2,\ 6\ H^2O$
Polyhalite	$K^2SO^4,\ MgSO^4,\ 2\ CaSO^4,\ 2\ H^2O$
Krugite.	$K^2SO^4,\ MgSO^4,\ 4\ CaSO^4,\ 2H^2O$

L'eau de l'Océan contient des sels de potasse (de $0^{gr},5$ à $0^{gr},7$ par litre, en chlorure), qui se retrouvent presque intégralement dans les eaux mères après le dépôt du sel marin.

Les eaux minérales en renferment presque toutes, ainsi que la plupart des eaux douces.

Comme ces sels de potasse constituent un élément essentiel à la vie des plantes, on les retrouvera par incinération des végétaux; certaines espèces ont même la faculté de les absorber en grande quantité (vigne, betterave, oseille, pommes de terre, tabac, etc.), à l'état de sels organiques, tels que : tartrates, malates, oxalates, etc. Les cendres de bois sont donc des sources précieuses de potasse, et il en est de même des résidus industriels de certains végétaux (betteraves).

Enfin des végétaux les sels de potasse passent dans les tissus des animaux et souvent s'accumulent dans certaines parties de leur organisme (suint de mouton).

En réalité, bien que l'on ait fait quelques tentatives dans cette voie, l'industrie ne retire pas le potassium des roches feldspathiques.

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Pendant longtemps, elle s'est adressée presque exclusivement aux cendres de bois des États-Unis (potasse d'Amérique), d'abord dans la région Est, puis, à mesure que les forêts étaient exploitées et détruites, dans la Pensylvanie, dans l'Ohio, le Kentucky, l'Indiana et autres États du Nord. Actuellement les centres de production se trouvent surtout au Michigan et au Canada.

La Russie a fourni aussi pendant longtemps, et fournit encore des cendres (potasse de Russie) d'une origine analogue.

L'extraction de la potasse des eaux de mer, soit directement, soit par l'intermédiaire des varechs (cendres de varechs), a été l'objet d'exploitations industrielles à plusieurs reprises, à la suite des travaux de Balard, H. Merle et Péchiney. Ces procédés sont aujourd'hui presque abandonnés.

L'industrie du sucre de betterave donne un résidu riche en potasse qui est encore exploité; il en est de même du suint de mouton.

Mais la véritable source de potasse en Europe, depuis quarante ans, est l'énorme gisement de sels potassiques de Stassfurt-Anhalt, dont la production n'a cessé de s'accroître. Elle se traduisait, au début, vers 1861, par une extraction annuelle de 2300 tonnes de carnallite. A cette époque, la potasse de Russie, provenant de la cendre de bois, dominait sur le marché, suivie bientôt par la potasse d'Amérique qui avait la même origine. Trente ans après, la production était [1] :

Potasse des cendres de bois (Russie, Canada, Etats-Unis, etc.)	20,000	tonnes de carbonate.
Potasse de betterave (surtout dans le nord de la France)	12,000	—
Potasse de Stassfurt	15,000	—
Potasse du suint	1,000	—

Aujourd'hui, la production de la potasse de betterave n'a pas sensiblement augmenté. Guillet [2] donne pour 1899 :

Tonnes de potasse raffinée	2200
— potasse caustique	4800
— potasse hydratée	6400

et, tandis que la production de la potasse des cendres de bois diminue chaque jour, celle de la potasse de Stassfurt augmente d'année en année dans des proportions considérables. Elle était représentée, en 1899, par 1 317 947 tonnes de carnallite, 1 065 195 tonnes de kaïnite et 100 653 tonnes de sylvine [3].

Historique. — Le mot arabe *alkali* [4] désignait la matière blanche provenant de l'incinération des végétaux marins ou terrestres. En réalité les végétaux marins donnent surtout du carbonate de soude et les végétaux terrestres du carbonate de potasse; mais les alchimistes ont confondu ces deux sels jusqu'en 1736 [5]. Ils les distinguaient cependant du carbonate d'ammoniaque par les noms d'alkali stable ou fixe.

[1] Wagner, Fischer et Gautier. Traité chimie industr. 1-544-1892. — [2] Léon Guillet. Rapport 4e Congrès de chimie appliquée, 1-335-1902. — [3] Wagner, Fischer et Gautier. Traité chimie industr. 1-620-1901. — [4] Berzélius. Traité de chimie, 2-57-1846. — [5] Duhamel Dumonceau. Mém.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Peu à peu ils arrivèrent à reconnaître que les alcalis fixes, mélangés à la chaux, devenaient caustiques; ils distinguaient alors les alcalis doux (carbonates) des alcalis caustiques qui étaient ce que nous nommons aujourd'hui la potasse ou la soude, mais ce n'est qu'en 1756 que Black montra que les alcalis doux provenaient de la combinaison des alcalis caustiques avec l'air fixe (CO^2).

C'est de ce mot alkali que les chimistes allemands ont fait dériver le mot *kalium* pour désigner le métal que Davy venait de retirer de la potasse, et le symbole K de ce corps simple (Annales de Gilbert). Quant aux mots potasse et potassium, il viennent de l'expression allemande *pottasche*, qui veut dire *cendres au pot*, et désignait l'alcali fixe obtenu par l'incinération des végétaux terrestres.

La nature chimique des alcalis fixes, doux ou caustiques, fut longtemps méconnue.

Lavoisier remarqua le premier que les métaux ne peuvent s'unir aux acides pour former des sels qu'après avoir préalablement fixé de l'oxygène, tandis que les alcalis caustiques s'y combinent directement. Il crut pouvoir en conclure que, vraisemblablement, ces alcalis caustiques n'étaient autre chose que des oxydes métalliques [6].

Mais ce n'est qu'en 1807 que Sir Humphry Davy parvint à isoler le métal potassium [7] : il avait d'abord essayé de décomposer par la pile une dissolution concentrée de potasse, mais il n'avait obtenu qu'un dégagement d'hydrogène au pôle négatif et de l'oxygène à l'autre pôle. Il pensa alors que le potassium, isolé au pôle négatif, décomposait immédiatement l'eau et donnait à sa place de l'hydrogène, et il essaya l'action du courant sur de la potasse maintenue en fusion dans une cuiller de platine; l'électrode négative s'entoura d'une flamme brillante qui était due à la combustion du potassium. Il fit enfin la mémorable expérience qu'il décrit en ces termes :

« Je plaçai un petit fragment de potasse sur un disque isolé de platine communiquant avec le côté négatif d'une batterie électrique de 250 plaques (cuivre et zinc) en pleine activité. Un fil de platine, communiquant avec le côté positif, fut mis en contact avec la face supérieure de la potasse. Tout l'appareil fonctionnait à l'air libre. Dans ces conditions, une action très vive se manifésta; la potasse se mit à fondre à ses deux points de contact avec les électrodes.

« Il y eut à la face supérieure (positive) une vive effervescence due au dégagement d'un gaz. A la face inférieure (négative), il ne se dégagea pas de gaz, mais il y apparut de petites globules d'un vif éclat métallique tout à fait semblables aux globules de mercure. Quelques-uns de ces globules, à mesure qu'ils se formaient, brûlaient avec explosion et une flamme brillante; d'autres perdaient peu à peu leur éclat et se couvraient d'une croûte blanche. Ces globules formaient la substance que je cher-

Ac. Sc. 215-1756.— [6] Lavoisier. Traité de chimie, 3e édit. 2-194-1789-1801. — [7] Davy. Soc. Roy.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

chais; c'était un principe combustible particulier; c'était la base de la potasse, le *potassium.* »

Davy répéta cette expérience en creusant dans la partie supérieure du fragment de potasse une petite cavité qu'il remplissait de mercure et dans laquelle il faisait arriver le pôle négatif de la pile. La plaque de potasse reposait toujours sur une lame de platine, mais cette lame communiquait avec le pôle positif. Il constatait alors que le potassium formait, avec le mercure, un amalgame d'où l'on pouvait chasser le mercure par la chaleur dans un courant d'hydrogène sec et qui laissait le potassium isolé.

Gay-Lussac et Thénard, peu de temps après [8], en 1808, ont réussi à préparer une plus grande quantité de ce métal en faisant réagir le fer sur la potasse à haute température.

A la même époque, Curaudeau [9] montra qu'un mélange intime de carbonate de potasse et de charbon peut, à haute température, donner du potassium. Ce procédé fut perfectionné, en 1823, par Brunner [10], et en dernier lieu par Mareska et Donny [11]. C'est encore la méthode suivie aujourd'hui.

Préparation. — Curaudeau n'avait fait que quelques essais sur de petites quantités de matières. Il chauffait au rouge, dans un canon de fusil fermé à une extrémité, soit un mélange de charbon et de bitartrate de potasse, soit une masse formée de charbon, de potasse et de carbonate de potasse, additionnée d'un peu d'huile.

D'après Brunner, on doit préalablement calciner à l'abri de l'air, du tartre brut, dans un creuset luté. On obtient une matière noire, formée de charbon et de carbonate de potasse (flux noir), et, après l'avoir pulvérisée dans un mortier, on y ajoute du charbon grossièrement broyé. Le mélange est placé dans une cornue en fer. On peut utiliser à cet effet les bouteilles qui servent au transport du mercure. On les remplit aux trois quarts et on y adapte, à la place du bouchon vissé, un canon de fusil à peu près d'égale longueur. Les bouteilles sont alors recouvertes sur toute leur surface extérieure par un lut argileux réfractaire, puis disposées horizontalement dans une sorte de four à vent en briques réfractaires et chauffé au coke. On les soutient, dans ce four, au moyen de deux briques réfractaires de $0^m,20$ environ de longueur, placées debout et entaillées à la partie supérieure pour recevoir la bouteille.

Le tube en fer, qui sert au dégagement des vapeurs, est adapté à un récipient de forme spéciale en cuivre contenant de l'huile de naphte.

Très souvent, pendant l'opération, le canon de fusil s'obstrue soit par des matières charbonneuses entraînées mécaniquement, soit par la pro-

Londres, 19 novembre 1807; Ph. Tr. Roy. Soc. **98**-1 à 333-1808; **99**-39-1809; **100**-16-1810. — [8] Gay-Lussac et Thénard. Recherches physico-chimiques **1**-74 à 386-1811. — [9] Curaudeau. An. Ch. **66**-97-1808. — [10] Brunner. Bibl. Genève. **22**-56-1823. — [11] Donny et Mareska.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

duction, au rouge sombre, de composés solides provenant de la réaction du potassium sur l'oxyde de carbone dégagé. C'est là le principal inconvénient de la méthode et c'est pour cette raison que le rendement est faible et irrégulier. En outre, il pourrait se produire des explosions si l'on ne remédiait à cette obstruction. On doit donc, très souvent, avec une tige de fer, introduite dans l'ouverture du récipient jusqu'à l'intérieur du canon de fusil, briser les dépôts solides qui ont pu s'y former.

Le potassium se condense sous la forme de globules irréguliers au fond de l'huile de naphte, tandis que l'oxyde de carbone se dégage par l'ouverture du récipient. Un arrêt brusque de ce dégagement indique ordinairement une obstruction du tube, on doit y veiller et le déboucher immédiatement avec la tige de fer. A la fin de l'opération, le dégagement se ralentit, puis cesse tout à fait.

Il est facile de voir que la réaction : $\underset{276^{Cal}}{CO^3K^2} + C^2 = \underset{29^{Cal},1\times 3}{3CO} + K^2$ est endothermique.

On admet généralement qu'elle est possible parce qu'à la très haute température (voisine de 1400 à 1500°) où se trouve porté le mélange, le carbonate de potasse est, en partie, dissocié par la chaleur seule.

Ce procédé de Brunner donne en réalité des rendements très incertains. Brunner affirme que l'on peut retirer jusqu'à 3 pour 100 de potassium du tartre brut, soit près de 1/6 du rendement théorique. Pleischl [12] a même obtenu 9,2 pour 100.

Mais ces résultats sont tout à fait exceptionnels; presque toujours les meilleurs rendements sont de 1 à 2 pour 100; d'après Dumas, ils peuvent être plus faibles encore [13], et, d'après Berzélius, l'opération peut échouer complètement [14]; le métal forme alors des combinaisons solides noires et infusibles qui, outre qu'elles obstruent le tube de sortie, diminuent beaucoup le rendement et peuvent le rendre nul.

En fait, le potassium en vapeurs, au moment où il arrive dans le canon de fusil, à la température du rouge sombre, se combine toujours plus ou moins à l'oxyde de carbone pour donner des produits solides, noirs, rouges ou oranges (croconate ou rhodizonate de potasse).

Ces corps se forment même dans le récipient de Brunner, et les globules de potassium obtenus en sont toujours plus ou moins recouverts. Aussi, pour purifier le métal, doit-on les recueillir dans un linge formant nouet et plonger le tout dans de l'huile de naphte à 60°, en comprimant le nouet avec une pince en fer pour filtrer le potassium. Mareska et Donny ont montré, en outre, que l'on perd beaucoup de métal lorsqu'on a recours à un récipient refroidi d'une assez grande capacité, car en faisant passer dans un récipient de ce genre un mélange de

An. Ch. Ph. (3)-**35**-147-1852. — [12] Pleischl, Handbuch der anorg. Chem.; Gmelin-Kraut. **11**-7-1886. — [13] Dumas. Traité de chimie appliqué aux arts, **2**-442-1830. — [14] Berzélius. Traité de chimie,

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

vapeurs de potassium et d'oxyde de carbone, ils n'ont obtenu que de la potasse et du charbon.

Tout ceci montre que le potassium ne peut, sans inconvénient, rester en contact avec l'oxyde de carbone qu'à une température très élevée [16], et que l'on ne peut espérer recueillir que la portion de métal qui se condense tout près de la cornue, ce qui est fort difficile.

Il existe encore une autre raison qui rend cette préparation de Brunner fort irrégulière et qui n'a été bien mise en lumière que par H. Sainte-Claire Deville; c'est que le carbonate de potasse doit être intimement mélangé avec du carbonate de calcium. Ce dernier corps intervient ici d'abord pour empêcher le carbonate de potasse de fondre complètement et de se séparer du charbon, puis, en se dissociant, il donne un courant d'anhydride carbonique qui se mélange à l'oxyde de carbone et en atténue les effets. Avant de connaître ces faits on obtenait, par le procédé Brunner, des rendements très variables, suivant que l'on prenait comme matière première du bitartrate de potasse pur ou du carbonate de potasse pur, ou bien du tartre brut. Le tartre brut contient en effet constamment du tartrate de chaux qui, par calcination, fournit du carbonate de chaux. Les essais faits avec du bitartrate ou du carbonate de potasse purs ne donnaient aucun résultat.

Les modifications apportées à cette méthode par Donny et Mareska portent sur les points suivants :

1° Le tube de communication (canon du fusil) qui relie la cornue au récipient doit être aussi court que possible (11 centimètres de longueur) pour qu'il puisse être porté à une température assez élevée sur toute sa longueur et que le potassium ne s'y condense pas à l'état liquide.

2° Le récipient ou condensateur est de faible capacité, de manière que le potassium en vapeurs qui y arrive n'y rencontre jamais qu'une quantité assez faible d'oxyde de carbone.

3° Les cornues qui, dans la méthode primitive de Brunner, ne résistaient pas toujours, sont protégées au moyen de borax préalablement fondu et pulvérisé que l'on répand à la surface extérieure lorsque la cornue commence à rougir. Le borax fond et coule sur la surface qu'il recouvre d'une sorte de vernis. Le récipient Mareska-Donny est une boîte allongée et plate qui a la forme générale d'une pelle. Elle est formée de deux parties qui s'emboîtent l'une sur l'autre, et constituée par des feuilles de tôle de 4 millimètres d'épaisseur. La longueur totale est de 30 centimètres et la largeur de 12 centimètres. Lorsque la boîte est fermée, la distance entre le fond et le couvercle est de 6 millimètres seulement. Aux deux extrémités se trouvent, d'un côté une ouverture pour la sortie du gaz et de l'autre un col arrondi qui s'adapte exactement au canon du fusil qui sert de col à la cornue, laquelle est toujours une *bouteille à mercure*.

2-50-1846. — [16] Mitscherlich. Lehrbuch der Chem. 2-10-1840. — [17] Sainte-Claire Deville.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le récipient est placé horizontalement; les deux parties de la boîte sont maintenues par des vis de pression. Il est bon de l'entourer constamment, pendant l'opération, d'un linge mouillé pour en abaisser la température.

On commence par chauffer la cornue sans adapter encore le récipient. Lorsque l'oxyde de carbone, qui brûle d'abord à l'orifice libre avec sa coloration bleue particulière, commence à donner une flamme brillante et que le col se remplit d'une vapeur verte, on adapte le récipient. L'oxyde de carbone vient alors brûler à l'orifice de sortie du récipient.

Chaque opération demande environ trente minutes. Elle porte sur 800 à 900 gr. du mélange préalablement calciné très modérément (contenant 550 gr. environ de potassium). En fait on peut obtenir de 150 à 250 gr. de métal.

On doit plonger immédiatement le récipient dans un vase plein d'huile de naphte et refroidi extérieurement. On ouvre ensuite la boîte, on détache le potassium rapidement avec un ciseau, et on conserve les fragments dans l'huile de naphte.

Beaucoup d'autres procédés ont été indiqués pour obtenir le potassium. La plupart sont basés sur la réduction du carbonate CO^3K^2 ou de la potasse K O H par un métal qui est ordinairement le fer.

L'ancienne méthode de Gay-Lussac et Thénard ([8]) consiste à décomposer la potasse par de la tournure de fer placée dans la partie moyenne d'un long canon de fusil recourbé plusieurs fois. D'après H. Sainte-Claire Deville ([17]), il s'agirait ici d'une dissociation véritable de la potasse qui, dans les portions très chaudes, donne K, O, et H. Dans les portions déjà plus froides, ces éléments, séparés par dissociation, se combineraient de nouveau sans la présence du fer. Mais l'oxygène libre, rencontrant ce métal, s'y combine, et dès lors le potassium en vapeurs, entraîné par le courant rapide d'hydrogène, se condense.

Ce procédé est d'ailleurs beaucoup moins avantageux que le précédent, et il est aujourd'hui complètement abandonné.

Winkler ([18]) a proposé l'action du magnésium mélangé au fer sur la potasse ou sur le carbonate de potasse.

Thompson et White ([19]) ont recours à l'action de matières carbonées (goudrons) sur la potasse ou le carbonate de potasse.

Castner ([20]) emploie, comme pour la préparation du sodium, un carbure de fer FeC^2, ce qui permet d'abaisser la température. On a proposé de faire la réaction dans des creusets en magnésie ([21]). Toutes ces méthodes, aussi bien que celles de Towless ([22]) et de Netto ([23]) ne sont que des variantes des procédés de Gay-Lussac et Thénard et de Brunner.

Leçons sur la dissociation. Soc. Chim. 333-1864. — ([18]) Winckler. Ber. Chem. Gesell. **23**-44-1890. — ([19]) Thompson et White. Ber. Chem. Gesell. **21**-459ᵉ-1888. — ([20]) Castner. Chem. N. **54**-218-1886. — ([21]) Jarvis. B. Soc. Ch. (3)-**2**-588-1889. — ([22]) Towless. Ber. Chem. Gesell. **21**-864-1888. — ([23]) Netto. Ber. Chem. Gesell. **21**-864-1888; **24**-130ᵉ-1891. —

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

On peut encore réduire le sulfure de potassium au moyen de la limaille de fer ([24]). Le potassium ainsi obtenu serait très pur ([25]).

Dans certains cas le sodium peut déplacer le potassium de ses combinaisons (potasse, acétate), mais la réaction n'est pas complète et on n'obtient qu'un alliage des deux métaux ([26-27]). Beketow ([28]) a proposé la réduction de la potasse par l'aluminium. D'autres auteurs ont conseillé l'électrolyse, en modifiant la méthode primitive de Davy, soit en remplaçant simplement l'anode en platine par une anode en charbon de cornue ([29]), soit en disposant un récipient en fer à l'intérieur de la potasse fondue, et au pôle négatif, pour recueillir le potassium ([30]).

Enfin, on a songé à électrolyser le cyanure de potassium fondu ([31]), ou bien un mélange de deux molécules de chlorure de potassium et une molécule de chlorure de calcium, mélange plus fusible que le chlorure de potassium ([32]).

La plupart de ces méthodes donnent un produit qui doit être purifié par distillation dans une cornue en fer.

Propriétés physiques. — Le potassium est un métal solide à la température de 0°, d'un bel éclat, blanc d'argent avec une teinte violacée particulière, et cassant.

Vers + 20° il est mou comme de la cire, à + 25° il devient demi-fluide, et fond ensuite à une température qui n'est pas très exactement connue : + 58° (Quincke) ([33]), + 62°,1 (Hagen) ([34]), + 62°,5 (Bunsen) ([35]).

A 0° il est rayé par le sodium, le lithium, le plomb.

$D_{15°} = 0{,}865$ ([8]), $D_{15°} = 0{,}875$ ([37]), $D_{18°} = 0{,}8766$ ([37]).

La cassure d'un fragment de potassium montre de petites facettes brillantes ([8]), et, lorsqu'elle est fraîche, elle donne dans l'obscurité une phosphorescence rougeâtre à l'air ([7]).

On peut obtenir des cristaux mesurables en faisant fondre le métal dans un tube de verre fermé à la lampe et à l'abri de l'oxygène, puis, au moment de la solidification, en décantant la partie liquide avant la prise en masse. On sépare ainsi ([31-38]) des octaèdres quadratiques dont les angles sont de 52° et 76°. On obtient aussi, d'après Pleischl, de beaux cristaux cubiques par sublimation ([39]).

Chaleur latente de fusion : $0^{Cal},0157$ pour 1 gr., soit $1^{Cal},230$ pour K^2 ([40]).

A l'état solide le coefficient de dilatation est 0,000084 (linéaire)

([24]) Dolbear. Chem. N. **26**-53-1872. — ([25]) Kern. Ber. Chem. Gesell. **6**-1208-1873. — ([26]) Williams. Chem. N. **3**-21-1861. — ([27]) Wanklyn. Chem. N. **3**-66-1861. — ([28]) Beketow. J. Soc. Ch. russe. 363-1888; Ber. Chem. Gesell. **21**-425°-1888. — ([29]) Hornung et Kasemeyer. Ber. Chem. Gesell. **22**-277°-1889. — ([30]) Castner. Ber. Chem. Gesell. **25**-179°-1892; Wagner, Fischer et Gautier. Traité Chim. Industr. 4e édit. franç. 468-1901. — ([31]) Linnemann. J. prakt. Chem. **73**-415-1858 et **75**-128-1858. — ([32]) Matthiessen. An. Ph. Ch. Pogg. **118**-428-1865. — ([33]) Quincke. An. Ph. Pogg. **135**-642-1868. — ([34]) Hagen. Chem. Centr. Bl. 129-1883. — ([35]) Bunsen. An. Chem. Pharm. Lieb. **125**-368-1865. — ([36]) Holt et Sims. J. Chem. Soc. **65**-432-1894; B. Soc. Ch. **12**-1152-1894. — ([37]) Baumhauer. Ber. Chem. Gesell. **6**-655-1873. — ([38]) Long. J. Chem. Soc. **13**-122-1861. — ([39]) Pleischl. J. prakt. Chem. **31**-45-1844. — ([40]) Joannis. An. Ch. Ph. (6)-**12**-381-1887. — ([41]) Matthiessen. An. Ph. Chem. Pogg. **103**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ou 0,000252 (cubique), et constant entre 0° et + 50°. Au delà de + 50° la dilatation est plus considérable, et au moment de la fusion il se produit une augmentation de volume d'environ 2,6 pour 100.

La chaleur spécifique est, à l'état liquide : 0,250 (Joannis) et à l'état solide : 0,1655 (de — 78° à 0°) (Regnault). Le produit de ce dernier nombre par le poids atomique 39,15 donne 6,48.

D'après Davy, le potassium est très bon conducteur de la chaleur. Sa conductibilité électrique est plus faible que celle du sodium, du calcium, du magnésium et du cadmium; celle de l'argent étant 100, elle est 19 à + 20°, 17 à + 18°. La plupart de ces propriétés ne peuvent être observées qu'en évitant absolument le contact du métal avec l'air.

Le potassium se volatilise au rouge sombre en donnant des vapeurs vertes (Davy), à 667° (Perman) ([43]), de 719 à 731° (Carnelley et Williams) ([44]). Au rouge vif la couleur des vapeurs est violette ([45]). Elles colorent la flamme de l'hydrogène et du gaz d'éclairage en beau violet ([46]).

La densité de la vapeur n'est pas très exactement connue, les appareils employés résistant difficilement à son action aux températures élevées ([47-47 a]). D'après Dittmar et Dewar ([48]), et Dittmar et Scott ([49]), vers 1040° la densité gazeuse serait égale à 45 fois celle de la vapeur d'eau, soit 2,8 environ, ce qui correspond à un poids moléculaire de 80,92, c'est-à-dire sensiblement à K^2 ($39,15 \times 2 = 78,30$). Cette détermination a été faite avec des vases en fer. Cependant des expériences plus récentes de Dewar et Scott ([50]), faites cette fois avec des vases de platine (le fer absorbant les vapeurs du potassium), ont donné un nombre plus faible : 1,4, qui correspondrait sensiblement à un poids moléculaire de 40 ou à K. Ce dernier résultat concorderait mieux avec les expériences cryoscopiques et tonométriques de Ramsay ([51-52]). Cependant, d'après V. Meyer ([53]), le platine lui-même serait attaqué, et l'on devrait se servir de vases en graphite pour trancher définitivement cette question.

Le spectre du potassium a fait l'objet de nombreuses expériences ([54 à 61]). Le spectre que donne le chlorure de potassium dans la flamme d'un bec Bunsen présente une illumination continue du fond dans la région bleue, et quatre lignes brillantes ou groupes de raies caractéristiques :

$$\alpha \left\{ \begin{matrix} \lambda \\ 769,7 \\ 766,3 \end{matrix} \right\} \text{raies rouges.} \qquad \rho \left\{ \begin{matrix} \lambda \\ 583,1 \\ 580,3 \\ 578,3 \end{matrix} \right\} \text{raies jaunes.} \qquad \begin{matrix} \lambda \\ \delta\ 534,2 \text{ raie verte.} \\ \gamma\ 404,5 \text{ raie violette.} \end{matrix}$$

428-1858. — ([42]) Lamy. C. R. **43**-693-1856. — ([43]) Perman. J. Chem. Soc. **55**-327-1889. — ([44]) Carnelley et Williams. Ber. Chem. Gesell. **12**-1360ᵃ-1879. — ([45]) Dudley. Am. Chem. J. **14**-185-1892. — ([46]) Kammerer. Ber. Chem. Gesell. **7**-170-1874. — ([47]) V. Meyer. Ber. Chem. Gesell. **13**-391-1880. — ([47 a]) Rieth. Ber. Chem. Gesell. **4**-807-1871. — ([48]) Dittmar et Dewar. Chem. N. **27**-121-1873. — ([49]) Dittmar et Scott. Proc. Roy. Soc. 179-1879. — ([50]) Dewar et Scott. Chem. N. **40**-293-1879. — ([51]) Ramsay. Chem. N. **59**-174-1889. — ([52]) Ramsay. J. Chem. Soc. **76**-521-1899. — ([53]) V. Meyer. Ber. Chem. Gesell. **13**-391-1880. — ([54]) Bunsen et Kirchoff. An. Ch. Ph. (3)-**62**-465-1861. — ([55]) Wolf et Diacon. C. R. **55**-334-1862. — ([56]) Huggins. Ph. T. Roy. Soc. 154-1864. — ([57]) Lecoq de Boisbaudran. Spectres lumineux, **1**-47 à 52-1874. — ([58]) Liveing et Dewar. Ph. T. Roy. Soc. 174-1883. — ([59]) Eder et Valenta. Denkschr. Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. 61. Vienne, 1894. — ([60]) Roscoë et Schuster. Chem. N. **29**-268-1874; Proc. Roy. Soc. **22**-362-1874. — ([61]) De Gramont. C. R. **122**-1411-

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

puis des bandes plus faibles : $\lambda = 690$ à 718 (bande large), 510,4 et 494,8. Les raies les plus caractéristiques sont les deux raies α. Les autres sels du potassium donnent, dans les mêmes conditions, le même spectre.

Avec l'étincelle d'induction, à la surface d'un fragment de sulfate de potassium fondu, les raies jaunes sont au nombre de quatre et deviennent le groupe principal, tandis que la raie double rouge α diminue un peu d'intensité; en même temps apparaissent d'autres groupes de raies entre le vert et le violet; l'éclairage du fond est moins intense que dans le premier cas. Le spectre d'arc du potassium a été étudié par Kayser et Runge ([62]). La vapeur du potassium fournit un spectre d'absorption avec un groupe de bandes dans le rouge, et deux autres groupes de chaque côté de la raie D du spectre solaire.

Propriétés chimiques. — Le potassium possède les propriétés chimiques générales qui caractérisent la famille des métaux alcalins : monovalence habituelle; affinité faible pour l'hydrogène et pour les métaux; grande affinité pour les métalloïdes mono- et divalents; caractère électronégatif très marqué.

La monovalence du potassium se montre dans presque toutes ses combinaisons; il y apparaît constamment comme susceptible de remplacer un atome d'hydrogène ou d'halogène. On connaît cependant certains composés tels que KBr^5, KI^5, dans lesquels ce métal semble être trivalent. Mais on peut aussi bien supposer que l'un des atomes de brome ou d'iode est devenu trivalent, ces halogènes (l'iode surtout) se présentant quelquefois avec les valences trois et cinq (ICl^3, IF^5).

L'affinité du potassium pour l'hydrogène et pour les métaux est faible.

On connaît mal la plupart des alliages que peut former le potassium, à l'exception de ceux qu'il donne avec le sodium et des amalgames.

Mais c'est surtout en présence des métalloïdes, principalement de ceux des deux premières familles, que les affinités du potassium deviennent puissantes.

Dans le fluor gazeux il s'enflamme en donnant du fluorure de potassium.

Il brûle aussi lorsqu'on le plonge dans le chlore gazeux à la température ordinaire; la flamme est d'un beau violet. Cependant le potassium absolument pur ne s'enflammerait pas dans le chlore à froid et se recouvrirait seulement d'une couche solide rougeâtre. A — 80°, le métal n'est pas attaqué par le chlore liquide ([63]). Avec le brome et l'iode la réaction est toujours très vive et se fait avec incandescence.

La grande énergie de ces réactions est d'ailleurs mesurée par les nombres suivants ([64]) :

$$K\ sol. + F\ gaz. = KF\ solide + 115^{Cal},2$$
$$K\ sol. + Cl\ gaz. = KCl\ solide + 102^{Cal},8$$
$$K\ sol. + Br\ gaz. = KBr\ solide + 96^{Cal},4$$
$$K\ sol. + I\ gaz. = KI\ solide + 84^{Cal},1$$

1896 ; B. Soc. Chim. (3)-17-780-1897. — ([62]) Kayser et Runge. Abhandlung Akad. Berlin 1890. — ([63]) Cowper. Chem. N. 47-70-1883. — ([64]) Berthelot. Thermo-chimie, 2-180

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

La chaleur d'oxydation est beaucoup moindre :

$$K^2 \text{ sol.} + O \text{ gaz.} = K^2O \text{ sol.} + 92^{Cal},5, \text{ soit pour K....} + 46,2.$$

Le soufre et le sélénium fournissent des nombres voisins.

En fait, le potassium absolument pur reste inaltéré, à froid, dans l'oxygène et dans l'air secs (61); mais, si l'on chauffe, il brûle vivement en donnant K^2O et divers peroxydes. Si l'oxygène ou l'air sont humides, il se forme de la potasse KOH, même à froid :

$$K^2 \text{ sol.} + O \text{ gaz.} + H^2O \text{ liq.} = 2\,KOH \text{ sol.} + 134^{Cal},4 \text{ soit, pour K....} + 67,2.$$

La potasse KOH dégageant en outre une assez grande quantité de chaleur, en se dissolvant dans l'eau en excès ($+12^{Cal},46$), on obtient $+79^{Cal},66$ en présence de l'eau, nombre encore inférieur à celui que donnent les halogènes, mais cependant bien supérieur à la chaleur de formation d'une demi-molécule d'eau liquide ($+34^{Cal},5$). Aussi le potassium décompose-t-il l'eau à froid :

$$159,32 - 2 \times 34,5 = + 90^{Cal},32 \text{ pour } K^2, \text{ soit, pour K....} + 45,16.$$

C'est le nombre obtenu par Joannis (40).

Aussi, un fragment de potassium projeté sur l'eau dégage avec violence de l'hydrogène, tandis qu'il fond et donne un globule qui tournoie rapidement à la surface. L'hydrogène est lui-même porté à une température supérieure à son point de réaction avec l'oxygène de l'air et s'enflamme en donnant une flamme violette due aux vapeurs de potassium entraînées. L'expérience se termine par une explosion au moment où le globule, en se refroidissant, perd son état sphéroïdal et touche l'eau liquide.

L'azote ne se combine pas directement au potassium, et on ne peut obtenir l'azoture Az^3K que par l'action de l'oxyde azoteux Az^2O sur la dissolution de potassium-ammonium AzH^3K dans l'ammoniac liquide (65).

Le phosphore, l'arsenic, l'antimoine donnent au contraire des combinaisons directes, et l'action est assez vive, mais ces combinaisons ont été peu étudiées. Il en est de même de l'étain.

Le silicium et le bore ne donnent pas de combinaisons.

Le carbone n'en fournit pas directement. Cependant, Davy avait remarqué que le charbon, chauffé avec du potassium à une température assez élevée pour volatiliser l'excès du métal, fait ensuite effervescence avec l'eau. L'acétylène s'unit au potassium à chaud pour donner un carbure C^2K^2 qui, d'après ce que l'on sait des composés analogues mieux connus C^2Na^2 et C^2Ca, aurait une chaleur de formation nulle ou négative à partir des éléments solides.

En résumé, on voit que l'affinité du potassium pour les métalloïdes diminue lorsque la valence du métalloïde augmente. Elle est très grande surtout avec les métalloïdes mono- et divalents, et ce fait explique la plupart de ses propriétés chimiques. Ainsi, les sels haloïdes seront décom-

et 182-1897. — (63) Joannis. C. R. **118**-715-1894. — (66) Ch. Richet. C. R. **101**-667 et 707-

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

posés par le potassium avec formation d'un sel haloïde correspondant potassique, et mise en liberté de l'autre métal; cette propriété a été utilisée notamment pour obtenir l'aluminium. De même, la plupart des oxydes fourniront l'oxyde K^2O et mise en liberté du corps simple primitivement oxydé. En outre, il pourra arriver que celui-ci s'unisse lui-même au potassium ou que ce métal se combine à un excès de l'oxyde employé. En un mot, le potassium sera un réducteur énergique. Ainsi l'anhydride borique, très stable cependant, sera réduit :

$$B^2O^3 + 6K = 3K^2O + B^2,$$

en même temps que l'oxyde de potassium s'unira à un excès d'anhydride borique (formation d'un borate).

De même, l'acide métaphosphorique réagit sur le potassium et est réduit par lui; l'oxyde de potassium produit s'unit à une portion de l'acide employé pour donner un phosphate, et le phosphore obtenu se combine au potassium pour former un phosphure.

C'est aussi pour cette raison qu'il est très électropositif. Comme tous les métaux, il l'est plus que les métalloïdes, et, parmi les métaux, c'est le plus électropositif après le rubidium et le cœsium. Aussi doit-il se substituer à l'hydrogène des acides, et généralement des composés hydrogénés pour donner des composés salins. Les hydracides, les acides oxygénés, les composés organiques à oxhydryle, tels que les phénols et les alcools, l'ammoniac, l'acétylène, même la naphtaline et le cymène, donnent aussi des combinaisons potassiques résultant du remplacement d'un atome d'hydrogène par un atome de potassium.

Avec les acides *forts* la réaction sera le plus souvent très violente.

Propriétés physiologiques. — Les sels de potassium, contrairement à ce qui arrive pour ceux du sodium, sont, à haute dose, des toxiques pour les animaux supérieurs. Ils provoquent l'inertie motrice des muscles sans contracture. Le cœur se ralentit et s'arrête en diastole.

De nombreuses expériences ont été faites pour déterminer la dose toxique minima. Elle correspondrait, du moins pour les chlorure, bromure et iodure, à un poids de $0^{gr},5$ de potassium, en moyenne, pour 1 kgr de l'animal, lorsqu'on procède au moyen d'injections sous-cutanées [66]. Avec les injections intra-veineuses et surtout artérielles, la dose est un peu plus faible. Cependant, la question paraît douteuse [67]. La dose ne varie que très peu lorsqu'on passe du chlorure à l'iodure, pour le même poids de métal, de sorte qu'à poids égal l'iodure est moins toxique que le chlorure. Cette dose est d'ailleurs assez considérable; elle correspond à environ 80 gr. de chlorure pour un homme adulte du poids de 80 kgr. Aussi pouvons-nous, en fait, absorber sans inconvénients des végétaux relativement riches en potasse, tels que : betteraves, oseille, etc.

Les sels de lithium sont plus toxiques et ceux de rubidium le sont

1885; **102**-57-1886. — [67] Florence. Thèse de doctorat en médecine. Montpellier 1901. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

moins; la dose toxique minima est à peu près proportionnelle au poids atomique du métal.

Il paraît exister une relation entre l'action toxique des divers sels de potassium (potasse, chlorure, chlorate, cyanure) en dissolution et leur conductibilité électrique ([68]).

Caractères et analyse. — Les sels de potassium sont incolores et donnent des dissolutions incolores, à l'exception de ceux dont l'acide est coloré (chromates par exemple).

Ils sont presque tous solubles dans l'eau, aussi leurs dissolutions ne précipitent pas par les réactifs généraux de l'analyse qualitative par voie humide, caractère négatif commun à tous les métaux alcalins et qui n'appartient qu'à eux seuls.

On les distingue des sels des autres métaux alcalins par les réactifs particuliers suivants :

L'acide tartrique donne un précipité de bitartrate de potasse dans les dissolutions concentrées; mais le précipité est un peu soluble surtout dans les dissolutions acides; aussi *vaut-il mieux remplacer* l'acide tartrique par le bitartrate de soude, parce que la soude sature alors l'acide du sel de potasse primitif, et la réaction devient plus sensible.

L'acide picrique fournit un picrate peu soluble $C^6H^2K(AzO^2)^3O$.

Le sulfate d'alumine donne de petits cristaux octaédriques blancs et brillants d'alun ordinaire; mais comme l'alun est un peu soluble dans l'eau, le précipité n'apparaît qu'avec des dissolutions concentrées.

Le bichlorure de platine fournit, avec les dissolutions chlorhydriques, un chloroplatinate K^2PtCl^6 jaune clair, cristallin, peu soluble dans l'eau, et tout à fait insoluble dans l'alcool (1 partie se dissout dans 1050 parties d'alcool à 55 pour 100).

L'acide perchlorique donne du perchlorate de potassium cristallin ClO^4K, soluble dans 65 parties d'eau ([69]), insoluble dans l'alcool ([70]).

La plupart des réactions précédentes se produisent plus rapidement si l'on frotte avec une baguette les parois du verre à expérience après addition du réactif.

L'acide hydrofluosilicique donne un fluorure double K^2SiF^6 très peu soluble dans l'eau, mais gélatineux et presque invisible. Il est, en outre, assez facilement soluble dans les liqueurs alcalines ou acides.

L'acide hydrofluoborique précipite un fluorure double KBF^4 qui exige 225 parties d'eau froide pour se dissoudre ([71]).

L'acide phosphomolybdique donne lentement un précipité jaune $2PO^4K^3 + 22MoO^3 + 12H^2O$ avec les sels en dissolution acide ([72]).

On peut employer aussi l'hyposulfite double de soude et de bismuth que l'on prépare en additionnant une dissolution d'azotate de bismuth

([68]) Kahlenberg et Meihl. Z. ph. Chem. **36**-109-1901; B. Soc. Ch. **26**-603-1901. — ([69]) Sérullas. An. Ch. Ph. **46**-297-1831. — ([70]) Caspari. Z. angew. Chem. 68-1893; Jahresb. 505-1893. — ([71]) Stolba. Chem. Centr. Bl. 395-1875. — ([72]) Debray: C. R. **66**-702-1868. —

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

d'un peu d'alcool et de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis d'hyposulfite de soude; ce réactif donne avec les sels de potasse un sel double tout à fait insoluble dans l'alcool [73] : $K^5Bi(S^2O^3)^5 + H^2O$.

Enfin l'azotite double de sodium et de cobalt fournit un excellent réactif des sels de potasse, car le sel $K^6Co^2(AzO^2)^{12} + 3H^2O$ est tout à fait insoluble [74 à 76]; on peut, par ce moyen, déceler $\frac{1}{10000}$ de potasse dans une dissolution.

Par voie sèche, on reconnaît les sels de potasse à la coloration violette qu'ils communiquent à la flamme. Toutefois, les silicates ne donnent cette réaction qu'après addition d'un peu de gypse pur. La présence du sodium masque complètement cette coloration; il faut alors regarder la flamme à travers un verre coloré en bleu par du cobalt ou une couche de bleu d'aniline ou de permanganate de potasse; elle devient pourpre. A travers le prisme à indigo, elle est bleu de ciel, violette, enfin rouge lorsque la couche de la dissolution d'indigo est très épaisse [77 et 78]. Au spectroscope, on aurait les raies caractéristiques du potassium.

Le dosage du potassium peut s'effectuer par plusieurs méthodes pondérales : 1° à l'état de sulfate de potasse; 2° à l'état de chlorure de potassium; 3° à l'état du chloroplatinate de potasse; 4° à l'état d'hyposulfite double de potasse et de bismuth.

Le plus habituellement, on le dose à l'état de sulfate lorsqu'il n'y a ni acides fixes, ni d'autres métaux alcalins ou alcalino-terreux, à l'état de chloroplatinate dans les autres cas.

Si la potasse est le seul élément fixe contenu dans la substance à analyser, il suffit de la traiter dans une capsule de platine par un léger excès d'acide sulfurique, puis de chauffer au rouge vif et de peser le sulfate neutre de potasse produit. Son poids, multiplié par 0,44922, donne le poids du potassium.

Cette méthode est très exacte. On peut lui substituer le dosage à l'état de chlorure, mais il faut alors ne chauffer qu'au rouge sombre pour éviter des pertes. Le poids du chlorure multiplié par 0,52479 donne celui du potassium.

Lorsqu'il y a des acides fixes (phosphorique, borique par exemple), ou bien un autre métal alcalin, on ajoute à la dissolution concentrée un excès de chlorure de platine qui fournit le précipité K^2PtCl^6. On évapore à siccité et on reprend le résidu par de l'alcool à 80 pour 100 mélangé à 1/6 de son volume d'éther. On recueille sur un filtre taré et on lave avec ce même alcool éthéré. On dessèche le filtre à 100° et on pèse. On multiplie par 0,16117 pour avoir le potassium.

La méthode du filtre taré étant toujours un peu incertaine, même si l'on emploie le double filtre, il vaut mieux transformer le précipité en

[73] Carnot, C. R. **83**-338-1876; **84**-390 et 1504-1877; **86**-478-1878. — [74] Fischer. An. Ph. Chem. Pogg. **74**-124-1848. — [75] Curtmann. Ber. Chem. Gesell. **14**-1951-1881. — [76] Van Leent. Z. anal. Chem. **40**-569-1901; B. Soc. Ch. **28**-95-1902. — [77] Cartmell. Ph. Mag. (4)-**16**-328-1858. — [78] Cornwall. Chem. Centr. Bl. 7-1875. — [79] Corenwinder et Contamine.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

platine, et peser ce métal, dont le poids permettra de connaître celui du potassium (194,8 de platine correspond à $39{,}15 \times 2$ de potassium). Pour cela, au lieu de peser le filtre avec le chloroplatinate, on introduit le tout dans un creuset de platine muni de son couvercle et on chauffe doucement pour incinérer lentement le filtre et décomposer le chlorure de platine sans projection. On reprend alors par de l'eau froide pour dissoudre le chlorure de potassium, et on lave ainsi à plusieurs reprises le résidu (formé de platine divisé) jusqu'à ce que tout le chlorure de potassium ait disparu, ce qu'on reconnaît au moyen de l'azotate d'argent. Finalement, on dessèche le contenu du creuset, on calcine et on pèse ([79] et [81]). On multiplie par 0,40195.

On pourrait encore précipiter la dissolution primitive par l'acide perchlorique, évaporer à siccité, laver avec de l'alcool, puis calciner au rouge sombre et peser à l'état de chlorure ([81] à [83]).

La méthode de dosage par l'hyposulfite double de potasse et de bismuth consiste à précipiter par l'azotate de bismuth et l'hyposulfite de soude, puis à ajouter de l'alcool. Après une heure de repos, tout le potassium est à l'état d'hyposulfite double. On reprend ensuite par l'eau pour redissoudre cette combinaison, et on chauffe. Il se forme du sulfate de potasse tandis qu'il se dépose du sulfure de bismuth et du soufre. Par filtration, concentration et calcination, on obtient la potasse à l'état de sulfate ([84]).

Volumétriquement, on peut doser la potasse soit libre, soit à l'état de carbonate, par l'alcalimétrie lorsqu'il n'y a pas d'autres bases solubles libres ou carbonatées en présence (Voy. l'article *Alcalimétrie*).

Le procédé de dosage par l'acide hydrofluosilicique est aussi une méthode volumétrique. On ajoute cet acide à la liqueur, puis on l'additionne de son volume d'alcool, on laisse reposer pendant quelques heures et on filtre. Le précipité est lavé avec de l'alcool faible contenu dans le vase où la précipitation a eu lieu. On introduit ensuite le filtre et le fluosilicate qu'il contient dans ce même vase, on ajoute de l'eau bouillante, puis une liqueur alcaline titrée, en présence d'un indicateur alcalimétrique. La réaction

$$K^2SiF^6 + 4KOH = 6KF + SiO^2.2H^2O$$

indique que la quantité de potassium précipitée est égale à la moitié de celle contenue dans la dissolution alcaline employée ([85]).

Enfin, on peut évaluer, par une dissolution titrée d'iode, l'hyposulfite double de potassium et de bismuth préalablement précipité par l'alcool et dissous ensuite dans l'eau. A un atome d'iode correspond un atome de potassium d'après l'équation :

$$2(S^2O^5)BiK^5 + 6I = (S^4O^6)^3Bi^2 + 6KI.$$

C. R. **89**-907-1879. — ([80]) Ulex. Z. anal. Chem. **17**-175-1878; B. Soc. Ch. **32**-371-1879. — ([81]) Schlœsing. C. R. **73**-1269-1871. — ([82]) Kreider. Am. J. Sc. **49**-445. — ([83]) Shiner. B. Soc. Ch. **22**-755-1899. — ([84]) Carnot. C. R. **83**-390-1876; **84**-1504; **85**-501-1877; **86**-478-1878. — ([85]) Stolba. Z. anal. Chem. **3**-298-1864. — ([86]) Berzélius. An.

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Détermination du poids atomique. — Cette donnée est très importante, car le poids atomique du potassium est, avec ceux de l'oxygène, du chlore, de l'argent, du brome et de l'iode, un nombre fondamental, les poids atomiques des autres éléments étant déterminés par rapport à l'un ou l'autre de ces six poids atomiques.

Les déterminations ont été faites, en suivant à peu près les mêmes méthodes, d'abord par Berzélius, puis par Marignac, par Pelouze, par Maumené et par Stas, et les données de Stas ont été calculées à nouveau à plusieurs reprises :

1° On calcine un poids connu (par exemple 100 gr.) de chlorate de potassium, et l'on pèse le chlorure de potassium formé, ce qui donne le nombre proportionnel du chlorure de potassium par rapport à 100 de chlorate. L'expérience donne : 39,154 d'oxygène et 60,846 de chlorure pour 100 de chlorate.

2° On transforme un poids connu (par exemple $60^{gr},846$) de chlorure de potassium en chlorure d'argent, par précipitation de sa solution au moyen d'un excès d'azotate d'argent. On trouve ainsi $117^{gr},098$ de chlorure d'argent. C'est le nombre proportionnel du chlorure d'argent par rapport à 100 de chlorate de potassium;

3° On cherche quel est le poids d'argent, préalablement dissous dans l'acide azotique, qui exige exactement $60^{gr},846$ de chlorure de potassium pour être complètement transformé en chlorure d'argent. L'expérience donne : $88^{gr},102$. C'est le nombre proportionnel de l'argent par rapport à 100 de chlorate de potassium. On en déduit immédiatement que :

$$117,098 - 88,102 = 28,996$$

et

$$60,846 - 28,996 = 31,850$$

sont respectivement les nombres proportionnels du chlore et du potassium.

Ces quatre poids relatifs : 39,154 (oxygène), 88,102 (argent), 28,996 (chlore), et 31,850 (potassium), sont ainsi déterminés l'un par rapport à l'autre, indépendamment de toute hypothèse et même de toute convention, pour les combinaisons dont il s'agit.

Et si l'on convient de rapporter tous les nombres proportionnels à 1 pour l'hydrogène (plus exactement 1,01), et 16 pour l'oxygène, rapports que donne l'analyse de l'eau, on trouve :

Oxygène 16; argent 56,002; chlore 11,849; potassium 13,015.

Tels sont les nombres déduits des expériences précédentes.

Mais l'étude des combinaisons oxygénées du chlore montre que l'acide chlorique et les chlorates contiennent en réalité trois fois le nombre proportionnel de l'oxygène, ou plus exactement que le nombre proportionnel de combinaison de l'oxygène est, dans ses composés, trois fois plus grand que le nombre proportionnel le plus petit de ce corps simple, c'est-à-dire que son poids atomique. D'autre part, dans les chlorures d'argent et de potassium, ces deux métaux et le chlore ont un nombre proportionnel aussi petit que possible, c'est-à-dire égal à leurs poids atomiques respectifs.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

On devra donc écrire :

Oxygène 3×16; argent 108,006; chlore 35,547; potassium 39,045.

Les divers nombres obtenus, en opérant presque toujours par les méthodes précédentes, sont les suivants :

Nombre publié.	Auteur.	Date.
39,26 (O = 16)	Berzélius [86]	1811
39,127 —	Pelouze [87]	1842
39,107 —	Marignac [88]	1842-1843
38,922 —	Faget [89]	1846
39,060 —	Maumené [90]	1846
39,137 —	Stas [91]	1860-1865
39,109 —	Clarke [92]	1881
39,130 —	Meyer et Seubert [93]	1883
39,144 —	Van der Plaats [94]	1886
39,1507 —	Thomsen [95]	1893
39,146 —	Leduc [96]	1893
39,150 —	Ostwald, Landolt et Seubert [97]	1897

Le nombre 39,15 a été admis par la commission internationale de 1897.

Applications. — Le potassium métallique n'a plus aujourd'hui d'emploi industriel. A cause de sa grande affinité pour l'oxygène et pour les halogènes, on avait proposé de l'utiliser pour réduire certains oxydes qui résistent à l'action du charbon (acide borique), ou bien des chlorures ou fluorures (chlorure d'aluminium, fluosilicate de potassium). Mais on a reconnu bien vite que le sodium, plus facile à manier et d'un prix de revient beaucoup moindre, peut remplacer le potassium, bien que son affinité pour l'oxygène et les halogènes soit en réalité un peu plus faible.

Dans les laboratoires, on a proposé de l'employer pour l'analyse de certains gaz, tels que les composés oxygénés de l'azote; mais là encore il peut être remplacé avec avantage par le sodium.

En revanche un grand nombre de composés de potassium sont utilisés dans l'industrie et ne peuvent être remplacés par les combinaisons sodiques correspondantes : carbonate, chlorure, nitrate, comme engrais; potasse et carbonate, pour la fabrication des savons mous; azotate et chlorate, pour la préparation des poudres; silicate, pour rendre incombustibles les matériaux de construction. Le bromure, l'iodure et le chlorate sont utilisés en thérapeutique.

HYDRURE DE POTASSIUM $KH = 40,16$ (K : 97,48; H : 2,51)

L'absorption de l'hydrogène par le potassium a été remarquée pour la première fois par Gay-Lussac et Thénard ([8 et 98]). Ils chauffaient le métal dans une cloche courbe avec de l'hydrogène; le potassium absorbait

Ph. Chem. Pogg. **14**-570-1828. — [87] Pelouze. C. R. **15**-959-1842. — [88] De Marignac. Bibl. Genève **46**-355-1843. — [89] Faget. An. Ch. Ph. (3)-**18**-73 et 80-1846. — [90] Maumené. An. Ch. Ph. (3)-**18**-41-1846. — [91] Stas. B. Ac. Belg. (2)-**10**-335-1860; Nouvelles recherches, 1865. — [92] Clarke. Ph. Mag. (5)-**12**-103-1881. — [93] Meyer et Seubert. Die Atomegewichte der Elemente. Leipzig, 1883. — [94] Van der Plaats. An. Ch. Ph. (6)-**7**-499-1886. — [95] Thomsen. Z. ph. Chem. **13**-733-1894. — [96] Leduc. C. R. **116**-383-1893. — [97] Ostwald, Landolt et Seubert. Ber. Chem. Gesell. **31**-3-2762-1898. — [98] Jacquelain. An. Ch.

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ainsi 57 fois son volume d'hydrogène en donnant une poudre grise. Ils ont cru pouvoir conclure que la composition de l'hydrure était K^4H, cette formule correspondant à 62 volumes.

Troost et Hautefeuille ([99]) ont repris ces expériences; ils plaçaient le potassium dans une nacelle en fer au milieu d'un tube muni d'un robinet à trois voies, qui permettait de le faire communiquer avec une trompe de Sprengel, ou bien avec une source d'hydrogène pur et sec. L'absorption commence à 200°, mais elle est alors très lente. Elle devient beaucoup plus rapide entre 350° et 400°.

Le composé formé est solide, gris, cassant, ressemblant à l'amalgame d'argent. Il peut fondre dans le vide vers 200° sans se décomposer, mais, au-dessus de 250°, dans le vide, il commence à se dissocier, et donne les tensions suivantes : 736 millimètres à 410° et 916 millimètres à 420°, ce qui explique pourquoi l'hydrure ne se forme pas au-dessus de 410° sous pression atmosphérique.

D'après Troost et Hautefeuille, l'hydrure de potassium aurait la formule K^2H, correspondant à 126 volumes d'hydrogène (trouvé 124,6).

Moutier ([100]), en appliquant la formule de Clapeyron aux résultats de Troost et Hautefeuille, a trouvé que ce corps aurait pour chaleur de formation $+9^{Cal},30$ à partir de K solide et de H gazeux, pour 1 gr. d'hydrogène. Toutefois ce calcul est bien incertain, et la courbe des tensions de dissociation est incertaine, l'hydrure obtenu étant fondu, circonstance qui enlève aux mesures de tension toute signification précise.

Moissan ([101]) est arrivé récemment à des résultats différents. Le potassium en fil est placé dans une nacelle de fer contenue dans un tube de verre chauffé dans un bain d'alliage à 560°, à sa partie inférieure seulement. L'hydrogène passe à une pression de 860 millimètres environ.

On voit alors se réunir, dans la partie supérieure et un peu moins chaude du tube, un feutrage de fines aiguilles blanches dont l'aspect est bien différent de celui du corps précédent.

C'est un corps très altérable à l'air humide, décomposant tumultueusement l'eau à froid en dégageant de l'hydrogène, mais sans incandescence. Il est insoluble dans l'essence de térébenthine, le benzène, l'éther, le sulfure de carbone, mais soluble dans le potassium fondu. Sa densité est voisine de 0,80. Chauffé dans le vide, un peu au-dessous du rouge sombre, il se dédouble en potassium et hydrogène. Projeté dans le fluor et dans le chlore, il brûle vivement; il en est de même avec l'oxygène sec et avec l'air.

L'hydrure de potassium décompose à froid l'acide chlorhydrique gazeux : $HCl + KH = KCl + H^2$. Il fixe à froid l'acide carbonique pour donner un formiate : $CO^2 + KH = HCO^2K$. Enfin, Moissan a démontré aussi qu'avec l'anhydride sulfureux cet hydrure produisait un hydrosulfite :

$$2KH + 2SO^2 = K^2S^2O^4 + H^2.$$

Ph. **74**-203-1840. — ([99]) Troost et Hautefeuille. C. R. **78**-807-1874; An. Ch. Ph. (5)-**2**-273-1874. — ([100]) Moutier. C. R. **79**-1242-1874. — ([101]) Moissan. C. R. **134**-18-1902.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

La composition a été déterminée par Moissan, en décomposant ce corps par la chaleur, en pesant le potassium et en mesurant l'hydrogène mis en liberté; sa formule est KH.

Elle est d'ailleurs bien plus facilement admissible que les formules K^2H ou K^4H, qu'il ne serait pas possible d'écrire en tenant compte de la monovalence du potassium et de l'hydrogène.

En outre, cet hydrure est blanc ou incolore, comme les hydrures de lithium, calcium, baryum, sodium, rubidium et cœsium. Ces composés ne conduisent pas l'électricité ([102]). Ils ne peuvent donc pas être comparés aux alliages et l'hydrogène à un métal. (Moissan.)

Ces expériences peuvent cependant se concilier avec celles de Troost et Hautefeuille, car l'hydrure KH obtenu par Moissan est soluble dans le potassium fondu; le corps gris, cassant, ressemblant à l'amalgame d'argent, obtenu par Troost et Hautefeuille, serait donc du potassium recouvert d'une couche d'hydrure blanc. En résumé, le seul hydrure du potassium est l'hydrure KH.

Combinaisons du potassium avec les halogènes. — Les halogènes sont, parmi les corps simples, ceux qui réagissent le plus violemment avec le potassium; ils forment des combinaisons très stables : KF, KCl, KBr, KI, dont les chaleurs de formation sont très grandes et vont en décroissant lorsque le poids atomique de l'halogène augmente.

Il en résulte immédiatement que le potassium doit s'emparer presque toujours de l'halogène, même lorsque celui-ci est combiné avec d'autres éléments (préparation du bore, du silicium, du magnésium, de l'aluminium, etc., à partir de leurs chlorures ou fluorures et au moyen du potassium).

Il en résulte aussi que c'est l'halogène libre le plus *léger* (celui dont le poids atomique est le plus faible) qui déplacera le plus lourd, et que l'on verra le fluor déplacer le chlore du chlorure de potassium, le chlore déplacer le brome, etc. (préparation industrielle de l'iode, découverte du brome).

Combinaisons du potassium avec le fluor. — Le fluor ne donne qu'une seule combinaison binaire avec le potassium : KF; elle correspond à la monovalence des deux éléments, mais ce fluorure se combine à un grand nombre d'autres fluorures pour donner des sortes de sels doubles. Ces sels doubles peuvent se classer en plusieurs familles suivant la nature du second fluorure :

Fluorhydrates de fluorures, tels que HF, KF;

Fluoborates, fluosilicates, etc., tels que BF^3, KF;

Fluoxyniobates ou composés analogues, NbF^5O, 3KF;

Fluorures doubles de potassium et d'un autre métal, Al^2Fl^6, 6KF.

135-647-1902. — ([102]) Moissan. C. R. **136**-591-1903. — ([103]) Gay-Lussac et Thénard. Recherches

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

FLUORURE DE POTASSIUM $KF = 58,15$ (K : 67,32; F : 52,67)

Historique. — Le fluorure de potassium a été étudié par Gay-Lussac et Thénard [103]. Sa synthèse a été faite par Moissan en faisant brûler le potassium dans le fluor [104].

Préparation. — Le meilleur procédé consiste à calciner dans un creuset [105] ou mieux dans une cornue [106] de platine le fluorhydrate de fluorure de potassium HF, KF qui fond au rouge en dégageant de l'acide fluorhydrique et laissant comme résidu le fluorure de potassium pur KF qui se dissout dans l'eau en donnant une liqueur absolument neutre aux réactifs colorés.

Ce procédé vaut mieux que celui de Gay-Lussac et Thénard et de Berzélius [107], qui consiste à saturer incomplètement par du carbonate de potasse une dissolution d'acide fluorhydrique, filtrant pour séparer un peu de fluosilicate, évaporant et calcinant. Dans ces conditions, on a toujours un sel à réaction alcaline, parce que l'évaporation à chaud des dissolutions aqueuses de fluorure de potassium donne un peu de potasse.

Le fluorure de potassium prend encore naissance toutes les fois que le potassium réagit sur un autre fluorure, tel que l'acide fluorhydrique, les fluorures de bore ou de silicium, les fluorures métalliques. Il se formera aussi lorsque le fluor sera mis en présence du chlorure, du bromure ou de l'iodure de potassium.

Propriétés. — Ce composé fond au-dessous du rouge sans décomposition. Il est un peu déliquescent, soluble dans l'eau, d'une saveur âcre et salée. Sa densité est 2,454 [108]. Lorsqu'il est absolument pur et sec, il peut être conservé dans des vases de verre, mais, dès que l'humidité y pénètre, le verre se dépolit [106]. Ses dissolutions aqueuses attaquent le verre et la porcelaine, dont la silice se dissout.

L'eau oxygénée donne une combinaison $KF + H^2O^2$ [109].

La dissolution, évaporée vers $+40°$, laisse déposer des cristaux anhydres qui sont des cubes ou bien des prismes rectangulaires portant une croix diagonale et qui sont fréquemment en trémies. Par évaporation à froid, ou bien par précipitation de la liqueur au moyen de l'alcool, on obtient de longs prismes ou des cristaux filiformes constitués par un même hydrate $KF + 2H^2O$ [110]. Cet hydrate fond lorsqu'on le chauffe et laisse un résidu cristallin formé de cubes très nets du sel anhydre KF [111].

La chaleur de formation de cet hydrate, à partir de KF solide et de $2H^2O$ solides, est seulement de $1^{Cal},74$, soit $0^{Cal},87$ par molécule d'eau solide (Güntz).

physico-chimiques, **2**-18-1811. — [104] Moissan. An. Ch. Ph. (6)-**12**-472-1887. — [105] Frémy. An. Ch. Ph. (3)-**47**-5-1856. — [106] Güntz. An. Ch. Ph. (6)-**3**-13-1884. — [107] Berzélius. An. Ch. Ph. (2)-**27**-53-1824. — [108] Bedeker. Jahresb. 17-1860. — [109] Tanatar. Z. anorg. Ch. **28**-255-1901; B. Soc. Ch. **28**-475-1902. — [110] Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **55**-557-554-1842. — [111] Frémy. An. Ch. Ph. (3)-**47**-27-1856. — [112] Berthelot et Güntz. C. R.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Quant à la chaleur de formation du sel anhydre KF à partir des éléments (K solide et F gazeux), elle est de $+115^{Cal},24$, nombre déduit de la chaleur de dissolution ($+3^{Cal},6$), de la chaleur de neutralisation de l'acide fluorhydrique étendu par la potasse ($+16^{Cal},1$), de la chaleur de dissolution du potassium dans l'eau ($+45,7$), et enfin de la chaleur de formation de l'acide fluorhydrique dissous ($+50^{Cal},4$). Ce dernier nombre est, il est vrai, un peu incertain.

L'acide chlorhydrique gazeux déplace l'acide fluorhydrique du fluorure de potassium et donne du chlorure de potassium. A l'état dissous, Berthelot et Güntz ont étudié les équilibres qui se produisent et montré qu'ils dépendent de la formation du fluorhydrate de fluorure de potassium et du degré de sa dissociation en présence de l'eau [112].

En faisant fondre ensemble le fluorure de potassium avec l'acide borique, on obtient un composé : $2KF, B^2O^3$. Ce composé fondu avec du carbonate de potassium donne : $KF + KBO^2$ [113].

FLUORHYDRATES DE FLUORURE DE POTASSIUM

On en connaît trois : $KF + HF$, $KF + 2HF$, $KF + 3HF$.

Le premier a été décrit par Berzélius ; les deux autres ont été préparés par Moissan en 1888. C'est par l'électrolyse de ces composés que Moissan a isolé le fluor.

— KF, HF. — On sature par du carbonate de potasse pur un certain volume d'acide fluorhydrique du commerce (qui contient toujours un peu d'acide hydrofluosilicique), puis on ajoute à la liqueur le même volume d'acide fluorhydrique. On filtre, en se servant d'un entonnoir en gutta-percha, pour séparer le fluosilicate de potassium, et on évapore la dissolution.

Il cristallise toujours dans le système cubique, mais l'apparence des cristaux est différente suivant que l'évaporation est rapide ou lente. Dans le premier cas, on obtient de larges lamelles carrées qui retiennent toujours beaucoup d'eau mère et qu'il est difficile de dessécher (Berzélius, Güntz) ; dans le second cas, ce sont des cubes, souvent en trémies comme les cristaux de sel marin (Berzélius, Sénarmont) [114], Güntz [106].

On peut aussi l'obtenir en dissolvant une molécule de fluorure neutre dans une molécule d'acide fluorhydrique, ou bien en chauffant le fluorure neutre avec de l'acide acétique ou une dissolution alcoolique d'acide benzoïque [115].

Il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Le sel solide attaque le verre très lentement ; à l'état dissous l'attaque est très rapide.

Chauffé au rouge, ce sel fond, puis se décompose en acide fluorhydrique qui se dégage et fluorure neutre de potassium. En fusion il

98-395 et 463-1884. — [113] Schiff et Sestini. An. Chem. Pharm. Lieb. **228**-72-1885. — [114] De Sénarmont. Jahresb. 128-1857. — [115] Borodine. C. R. **45**-298-1857. — [116] Stromeyer. Jah-

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

attaque et désagrège beaucoup de silicates minéraux et peut remplacer l'acide fluorhydrique (111).

Sa chaleur de formation a été déterminée par Güntz :

$$KF \text{ solide} + HF \text{ gaz.} = KF, HF \text{ solide} + 21^{Cal},1,$$
$$KF \text{ solide} + HF \text{ liq.} = KF, HF \text{ solide} + 15^{Cal},9.$$

A partir de l'acide fluorhydrique solide, on peut faire le calcul approximativement, connaissant le point d'ébullition de cet acide (+ 19°,4, soit 292°,4 abs.); on trouve ainsi + 8^{Cal},77 pour la chaleur de solidification d'une molécule de l'acide gazeux (117), et par suite :

$$KF \text{ solide} + HF \text{ solide} = KF, HF \text{ solide} + 12^{Cal},55,$$

sans changement d'état. C'est un nombre assez élevé, qui correspond, pour la décomposition complète, à $t + 411°$, soit environ + 430°, résultat qui concorde assez bien avec l'observation directe. Aussi est-ce un corps très stable en l'absence de l'eau. A l'état dissous, il est en grande partie dissocié (118) comme le bisulfate de potasse, et donne lieu à des équilibres variables avec la dilution.

— KF, 2HF. — On l'obtient en dissolvant le composé précédent peu à peu dans une molécule d'acide fluorhydrique anhydre dans un creuset de platine. On porte ensuite ce creuset fermé dans une étuve à + 105°. Le mélange devient homogène et fond. Par refroidissement, il se prend en une masse cristalline (119).

La chaleur de formation de ce corps est :

$$KF, HF \text{ solide} + HF \text{ gaz.} = KF, 2HF \text{ solide} + 14^{Cal},1,$$

soit, en raisonnant comme précédemment :

$$KF, HF \text{ solide} + HF \text{ solide} = KF, 2HF \text{ solide} + 5^{Cal},55,$$

ce qui donnerait, comme point de décomposition, + 197° environ.

— KF + 3HF. — On l'obtient en projetant le premier composé KF, HF, sec et en poudre, dans un excès d'acide fluorhydrique anhydre, ou simplement dans deux molécules exactement de cet acide. Dans le premier cas on a une dissolution qui, refroidie à — 25°, laisse déposer des cristaux ayant pour composition KF + 3HF, et qu'il suffit d'essorer rapidement. Dans le second cas, on porte la substance dans un creuset de platine fermé à + 85°; la masse devient liquide et homogène, sans perdre d'acide, et par refroidissement cristallise en entier vers + 68°.

Ces cristaux sont très avides d'humidité et émettent constamment des vapeurs d'acide fluorhydrique à l'air. La chaleur de formation de ce corps est :

$$KF, 2HF \text{ solide} + HF \text{ gaz.} = KF, 3HF \text{ solide} + 11^{Cal},9,$$

et, en retranchant la chaleur de solidification de l'acide fluorhydrique (+ 8,77) :

$$HF, 2HF \text{ solide} + HF \text{ solide} = KF, 3HF \text{ solide} + 3^{Cal},15,$$

resb. 722-1856 — (117) De Forcrand. An. Ch. Ph. (7)-**28**-384-1903. — (118) Güntz. B. Soc. Ch. (3)-**13**-114-1895. — (119) Moissan. C. R. **106**-547-1888. — (120) Bunsen et Kirkchoff. An.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ce qui donne, comme point de décomposition, sous la pression atmosphérique : + 123°,4.

Ce composé est donc beaucoup moins stable que les précédents, et doit réagir comme de l'acide fluorhydrique libre, un peu au-dessus de + 100°, ainsi que Moissan l'a constaté avec la silice.

Combinaisons du potassium avec le chlore. — Il semble qu'il ne peut exister qu'un seul composé KCl, les deux éléments étant monovalents.

Cependant Bunsen et Kirkchoff (120) ont remarqué qu'en électrolysant le chlorure KCl fondu il se formait au pôle négatif un corps bleuâtre qui, après refroidissement, se dissout dans l'eau en dégageant de l'hydrogène.

H. Rose (121) a cherché à reproduire ce sous-chlorure en faisant fondre ensemble du potassium et du chlorure de potassium dans un courant d'hydrogène. Il a obtenu une masse d'un bleu sombre qui se décomposait en présence de l'eau en chlorure de potassium et potasse caustique, avec dégagement d'hydrogène. Les mêmes phénomènes se produisent avec le chlorure de sodium et le sodium. Mais ces corps n'ont jamais été ni isolés, ni analysés.

CHLORURE DE POTASSIUM KCl = 74,60 (K : 52,48 ; Cl : 47,52)

État naturel. — On en trouve de grandes quantités dans les dépôts salins provenant de l'évaporation des anciennes mers (Stassfurt-Anhalt, Kalusz), soit à l'état de chlorure simple à peu près pur, ou sylvine, soit à l'état de combinaison avec le chlorure de magnésium (carnallite : KCl, $MgCl^2$, $6H^2O$), ou le chlorure ferreux (douglasite : 2 KCl, $FeCl^2$, $2HO^2$).

Les eaux des mers en contiennent de $0^{gr},5$ à $0^{gr},7$ par litre.

Enfin on en trouve de petites quantités dans les cendres des végétaux marins.

On le retire surtout des mines de Stassfurt-Anhalt, soit sous forme de sylvine, soit à l'état de carnallite.

Historique. — Les alchimistes ont confondu pendant longtemps les sels de potasse et les sels de soude ; ils savaient préparer cependant le chlorure de potassium au moyen de cendres des végétaux terrestres (carbonate de potassium) et de l'acide chlorhydrique (acide muriatique) et attribuaient même des propriétés thérapeutiques imaginaires à ce composé (sel fébrifuge, sel digestif de Sylvius). Mais ce n'est qu'en 1762 que Margraff (122) fit voir que le sel obtenu par l'action de l'acide muriatique sur l'alcali fixe du sel commun ou alcali minéral est du sel commun, tandis qu'en traitant de la même manière l'alcali fixe des cendres des végétaux ou alcali végétal on formait le sel de Sylvius (chlorure de potassium), et que ces deux sels étaient chimiquement différents, de même que les deux alcalis.

Ph. Chem. Pogg. **113**-345-1861. — (121) Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **120**-1-1863. — (122) Mar-

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Préparation. — Actuellement tout le chlorure de potassium est extrait des mines de Stassfurt-Anhalt ou de Kalusz. La sylvine KCl est le plus souvent expédiée dans l'état où elle se trouve et utilisée comme engrais lorsqu'elle n'est pas trop impure. La carnallite $KCl + MgCl^2 + 6H^2O$ est toujours impure; elle contient environ 55 à 60 pour 100 de carnallite, 20 à 25 pour 100 de chlorure de sodium, 10 à 20 pour 100 de kiésérite $MgSO^4, H^2O$, et 2 à 4 pour 100 de tachydrite $CaCl^2, 2MgCl^2$ ou d'anhydrite $CaSO^4$.

Pour en extraire le chlorure de potassium, on dissout le minerai dans l'eau chaude et on concentre jusqu'à ce que la liqueur ait une densité de 1,32. Par refroidissement, il se dépose une première cristallisation du chlorure de potassium impur. Les eaux mères, concentrées de nouveau à chaud jusqu'à 35° Baumé, laissent déposer des cristaux de carnallite qui sont repris par l'eau et traités comme le minerai primitif. On obtient alors une seconde cristallisation de chlorure de potassium plus pur. On recommence une troisième fois, et les dernières eaux mères ne contiennent plus que du chlorure de magnésium.

Voy. aussi *Industrie des composés du potassium*, p. 185.

Avant la découverte des gisements de Stassfurt, on retirait le chlorure de potassium des eaux mères des marais salants, après le dépôt du sel marin (Balard) ([123]), (Merle) ([124]).

Enfin les eaux mères des cendres de varechs contiennent du chlorure de potassium. On l'extrait en les concentrant par la chaleur jusqu'à 36° Baumé. Pendant l'évaporation, il se dépose beaucoup de chlorure de sodium. Par refroidissement, la liqueur donne du chlorure de potassium.

Lorsqu'on veut avoir du chlorure de potassium pur, il est nécessaire de s'adresser au carbonate de potasse que l'on traite par l'acide chlorhydrique; on évapore ensuite la liqueur.

Formation. — Le potassium s'enflamme dans le chlore et y brûle avec une flamme rougeâtre en donnant du chlorure de potassium; cependant à — 80° le chlore liquide n'aurait aucune action.

Le potassium, ayant une affinité pour le chlore plus grande que celle de la plupart des autres métaux, déplacera ces métaux dans leurs chlorures, par exemple dans les chlorures de magnésium ou d'aluminium. Il déplacera de même les métalloïdes, notamment le silicium.

La potasse, le carbonate de potassium et les autres sels de potassium dont l'acide est faible et volatil réagissent sur l'acide chlorhydrique en donnant une dissolution de chlorure qui se déposera par évaporation.

Enfin le chlore déplacera le brome dans le bromure de potassium, l'iode dans son iodure, en mettant en liberté le brome ou l'iode et en donnant une dissolution de chlorure de potassium.

Propriétés physiques. — C'est un sel incolore, cristallisé dans

GRAFF. Opuscules chimiques. Paris, 24-331-1762. — ([123]) BALARD. B. Soc. Enc. 567-1865. — ([124]) MERLE. B. Soc. Ch. **10**-63-1868. — ([125]) QUINCKE. An. Ph. Chem. Pogg.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

le système cubique, présentant souvent des facettes hémiédriques et un arrangement particulier des cristaux en forme de colonnes ou de trémies.

En présence de l'iodure ou du carbonate de potassium, on obtient des octaèdres réguliers; en présence d'oxyde de plomb ou de bichlorure de mercure, des dodécaèdres rhomboïdaux.

Sa saveur est la même que celle du sel marin.

$D_0 = 1{,}995$ (Quincke) [125]. $D_{3,9} = 1{,}978$ (Joule et Playfair), 1,986 (Buignet), 1,994 (Filhol) [126], 1,995 (Schiff) [127], 1,998 (Schröder); la moyenne serait : $D_{3,9} = 1{,}990$. $D_{15} = 1{,}836$ (Kirvan), 1,9153 (Karsten), 1,945 (Kopp, Stolba) [128]; la moyenne serait : $D_{15} = 1{,}899$. $D_{16} = 1{,}989$ (Retgers) [129]. $D_{15,6} = 1{,}90$ dans l'alcool absolu et 1,91 dans l'essence de térébenthine [130]. $D_t = 1{,}994 \pm 0{,}003\ t$ [131].

Le volume moléculaire, d'après la moyenne de ces nombres, serait 37,3.

$D_{755} = 1{,}612$ (Quincke).

Reichhardt [132] a trouvé 1,9824, et Bischof 2,025 pour la densité de la sylvine (chlorure de potassium naturel) à froid.

Le chlorure de potassium est inaltérable à l'air et n'absorbe pas l'humidité.

Lorsqu'on le chauffe il décrépite, puis fond au rouge, à 734° ou 738°, d'après Braun; à 730°, 760° ou 800°, d'après d'autres auteurs [133 à 136]. Par refroidissement, il donne une masse incolore, vitreuse ou bien cristalline à structure cubique.

Au rouge vif, il a une tension de vapeurs sensible; dans un courant d'air sec, au rouge cerise, il perd au plus $\frac{1}{1000}$ de son poids; dans un courant d'air humide, la perte peut être de trois à six fois plus grande [137].

Il est isomorphe avec le chlorhydrate d'ammoniaque.

Sous l'influence des rayons cathodiques, ce sel prend des colorations particulières [138].

La solubilité du chlorure de potassium dans l'eau est d'environ 280 gr. par litre d'eau à 0°, et elle double à 100°. Elle a été mesurée exactement par Mulder [139], de Coppet [140], Andrea [141], Tilden et Shenstone [134].

Gay-Lussac [142] avait déjà fait des mesures analogues et construit une courbe de solubilité, en prenant pour ordonnées les poids du sel dissous dans 100 parties d'eau. Dans ce cas particulier, Gay-Lussac avait

138-141-1869. — [126] Filhol. J. Pharm. Ch. **25**-453-1839. — [127] Schiff. An. Chem. Pharm. Lieb. **118**-365-1861. — [128] Stolba. J. prakt. Chem. **97**-505-1866. — [129] Retgers. Chem. Centr. Bl. **1**-737-1889. — [130] D. Page et Keightley. J. Chem. Soc. **10**-566-1872. — [131] Krickmayer. Z. ph. Chem. **21**-55-1896. — [132] Reichhardt. Ar. der Pharm. (2)-**127**-54-1866. — [133] Carnelley. J. Chem. Soc. **29**-489-1876. — [134] Tilden et Shenstone. Proc. Roy. Soc. **35**-345-1883; Ber. Chem. Gesell. **16**-2486-1883. — [135] V. Meyer et Riddle. Ber. Chem. Gesell. **26**-2443-1893. — [136] Mac Crae. An. Ph. Chem. Wiedm. **55**-95-1895. — [137] Gorgeu. C. R. **102**-1164-1886. — [138] Handbuch anorg. Chem. Dammer. Suppl. 437-1905. — [139] Mulder. Scheikund. Verhandel. Rotterdam, 39-1864. — [140] De Coppet. An. Ch. Ph. (5)-**30**-414-1883. — [141] Andréa. J. prakt. Chem. (2)-**29**-468-1884. — [142] Gay-Lussac.

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

trouvé que la courbe est sensiblement une ligne droite et que la solubilité S peut se représenter par $S = 29{,}25 + 0{,}2738\ t$.

Gérardin [143] a proposé de remplacer cette expression par la suivante :

$$S = 29{,}25 + 0{,}2900\ t$$

et de Coppet par celle-ci : $S = 28{,}51 + 0{,}2857\ t$, ou plus exactement :

$$S = 29{,}35 + 0{,}3206\ (t - 4) - 0{,}000577\ (t - 4)^2.$$

Enfin Nordenskjöld propose [144] :

$$^{1000}_{00} \log S = 1{,}4655 + 0{,}379 \left(\frac{t}{100}\right) - 0{,}09 \left(\frac{t}{100}\right)^2$$

t étant toujours compté à partir de 0° centigrade.

D'après Mulder, ces formules ne s'appliqueraient pas entre 0° et + 4° centigrades.

Étard [145] exprime la quantité de sel anhydre contenu dans 100 parties de la dissolution. Il obtient alors non plus des courbes, mais des lignes, droites ou brisées, pour tous les sels. Avec le chlorure de potassium, il a trouvé une première droite, de — 10° à + 75° :

$$s = 20{,}50 + 0{,}147\ t$$

puis une autre, de + 75° à + 180° : $s = 20{,}50 + 0{,}0795\ t$.

Il a étudié aussi les lignes de solubilité des mélanges de chlorure de potassium et de sodium.

Pawlewski [146] a donné récemment des nombres assez différents des précédents.

Snell [147] a déterminé la solubilité dans des mélanges d'eau et d'acétone.

Le point d'ébullition sous la pression atmosphérique de la dissolution aqueuse saturée est 109°,6 (Gay-Lussac), 107°,65 (Mulder), 108°,5 (Legrand), 110° (Kremers).

D'après Raoult [148], les dissolutions aqueuses assez concentrées (depuis $n = 0{,}1$ jusqu'à $n = 0{,}4$ molécule de sel pour 100 grammes d'eau, ce qui correspond à peu près à 7,5 et 30 grammes de sel pour 100 d'eau) donnent, par la tonométrie, une diminution moléculaire de tension de vapeur $\frac{f-f'}{fn}$ égale à 0,34, ce qui indique déjà une ionisation assez forte, et d'ailleurs à peu près constante entre ces limites. Sur 100 molécules de sel, il y en aurait 88 décomposées en ions libres. Avec des dissolutions plus étendues, l'ionisation doit être plus considérable encore, mais il n'est guère possible de le constater par la tonométrie.

Schiff [149], Gerlach [150] et quelques autres [151 et 128] ont mesuré les densités des dissolutions aqueuses du chlorure de potassium.

Touren [152] a déterminé la solubilité du chlorure de potassium dans

An. Ch. Ph. **11**-296-1819. — [143] Gérardin. An. Ch. Ph. (4)-**5**-141-1865. — [144] Nordenskjöld. An. Ph. Chem. Pogg. **136**-315-1869. — [145] Etard. B. Soc. Chim. (3)-**2**-732-1889. — [146] Pawlewski. Ber. Chem. Gesell. **32**-1040-1899 ; B. Soc. Ch. **22**-689-1899. — [147] Snell. B. Soc. Ch. **22**-212-1899. — [148] Raoult. Tonométrie. Collection Scientia, 89-1900. — [149] Schiff. An. Chem. Pharm. Lieb. **108**-326-1858. — [150] Gerlach. Z. anal. Chem. **8**-281-1869 ; Jahresb. 45-1859 et 61-1869. — [151] Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **96**-62-1855. — [152] Touren. C. R. **130**-908 et 1252-1900. — [153] Berthelot et Ilosway. An. Ch.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

des dissolutions de bromure ou d'azotate de concentration variable, et celle de ces deux derniers sels dans des dissolutions de chlorure.

La chaleur de dissolution du chlorure de potassium dans un grand excès d'eau (200 H^2O pour KCl) est, vers + 15°, de $-4^{Cal},40$ d'après Favre et d'après Thomsen. Plus exactement, elle est donnée par la formule [153] : $-4^{Cal},39 + 0,0554\ (t - 15°)$.

La chaleur de neutralisation de la potasse par l'acide chlorhydrique étendu étant [154] : $+13^{Cal},60 - 0,05\ (t - 20°)$, on trouve pour la chaleur de formation du chlorure de potassium à partir des éléments :

$$K\ sol. + Cl\ gaz. = KCl\ sol. + 102^{Cal},84.$$

La chaleur spécifique du chlorure de potassium solide est 0,175 (Regnault), 0,171 entre 15° et 46° (Kopp). Pour une molécule on aurait donc : 12,85.

Les dissolutions aqueuses étendues ont pour chaleur spécifique vers + 18° : $KCl + 200\,H^2O : 0,970$; $KCl + 50\,H^2O : 0,904$;

$$KCl + 15\,H^2O : 0,761\ [155].$$

L'indice de réfraction des dissolutions étendues a été mesuré par Doumer [156] et aussi par Bary pour un certain nombre de concentrations. La courbe obtenue présente un point singulier pour la composition : $KCl + 80\,H^2O$, pour laquelle l'indice est 1,3423, à + 20°. Il devient 1,5662 pour une concentration de 24 pour 100 en poids de la solution. Les trois points : 1,5662, 1,3423 et 1,3320 (indice de l'eau) sont en ligne droite [157-158].

En dissolution dans l'eau, on observe un abaissement du point de congélation de 0°,446 (Rüdorff) [159], de 0,445 (de Coppet) [160], de 0,451 (Raoult) [161], et l'abaissement moléculaire du point de congélation est de 55,6 pour 1 gr. de chlorure de potassium et 100 gr. d'eau. A une dilution plus grande : $0^{gr},0746$, soit 0,001 molécule dans 100 gr. d'eau, on trouverait 56 pour abaissement moléculaire limite, comme avec tous les autres sels à ions monoatomiques. D'après ces nombres, on peut calculer le degré d'ionisation qui serait : 0,816 dans le premier cas (1 gr. pour 100 d'eau) et 0,946 dans le second ($0^{gr},0746$ dans 100 d'eau) [162 à 164].

La température cryohydratique est de − 11°,1, et les cristaux ont la composition : $5,94\,KCl + 100\,H^2O$, soit environ : $KCl + 17\,H^2O$ [165]. On obtient aisément cette température, qui se maintient constante assez longtemps, en mélangeant 4 parties de neige et 1 partie de chlorure de potassium pris à 0°.

L'alcool éthylique absolu ne dissout aucune trace de chlorure de potassium et le précipite en partie de ses dissolutions aqueuses. A + 15°, ce

Ph. (5)-**29**-501-1883. — [154] Berthelot. An. Ch. Ph. (6)-**1**-97-1884. — [155] Thomsen. An. Ph. Chem. Pogg. **142**-337-1871. — [156] Doumer. C. R. **110**-40-1890. — [157] P. Th. Muller. B. Soc. Ch. **21**-325-1899 ; **23**-524-1900. — [158] Bary. C. R. **114**-830-1892. — [159] Rüdorff. An. Ph. Chem. Pogg. **114**-63-1861. — [160] De Coppet. An. Ch. Ph. (4)-**25**-505-1872. — [161] Raoult. C. R. **98**-509-1884. — [162] Raoult. Cryoscopie. Collection Scientia. 87-1901. — [163] Ponsot. B. Soc. Ch. **21**-357 et 764-1899. — [164] Raoult. B. Soc. Ch. **21**-610-1899. — [165] Van t'Hoff et Meyerhoffer. Handbuch anorg. Chem.; Dammer. Suppl. 418-1903. —

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

sel est encore tout à fait insoluble dans l'alcool à 96; mais à $+18^{\circ}$, il s'en dissout 0,04 p. dans 100 p.; à 25°, 0,06 p.; à $+30^{\circ}$, 0,20 p. [143].

Le chlorure de potassium se dissout dans l'alcool méthylique étendu [127] (une liqueur contenant 40 p. de cet alcool et 60 p. d'eau dissout 9,2 p. de chlorure de potassium à $+14^{\circ}$), et dans une dissolution aqueuse à 20 pour 100 d'acétate de potassium (Stromeyer).

Une solution aqueuse concentrée de potasse enlève de l'eau à une dissolution aqueuse concentrée de chlorure de potassium, vers $+12^{\circ}$, et précipite le sel [166], tant que la concentration est inférieure à $KOH + 6H^2O$.

L'acide chlorhydrique anhydre liquéfié ne dissout pas le chlorure de potassium. Si l'on ajoute cet acide en dissolution concentrée à une dissolution concentrée de chlorure de potassium, ce sel se précipite, et même le sulfate de potasse dissous se décompose sous l'action de l'acide chlorhydrique pour donner du chlorure de potassium qui se précipite et de l'acide sulfurique [167]. 100 parties d'une dissolution aqueuse d'acide chlorhydrique contenant 60 pour 100 d'acide ne dissolvent que 1,9 p. de chlorure de potassium [168-169].

L'ammoniac gazeux précipite le chlorure de potassium de ses dissolutions aqueuses [170].

Le chlorure de potassium se dissout dans le trichlorure d'antimoine [171] : Herty [172] a décrit une combinaison $10\,SbCl^3 + 23\,KCl$.

Propriétés chimiques. — Sa grande chaleur de formation indique que c'est un sel très stable.

L'oxygène libre ou l'oxygène atmosphérique sont sans action même au rouge sombre [173-174], mais un grand nombre d'oxydes : Cr^2O^5, Sb^2O^5, As^2O^5, P^2O^5, SO^3, le décomposent au rouge vif avec dégagement de chlore, et même, pour les trois derniers, en l'absence de l'eau [175].

L'hydrogène, au rouge sombre, attaque le chlorure de potassium en formant de l'acide chlorhydrique et du potassium [176].

Le fluor le décompose à froid avec mise en liberté de chlore (Moissan). La vapeur de brome à 400° le décompose en partie, et met 12,54 pour 100 du chlore total en liberté [177]; au rouge, après une demi-heure on constate que 5,41 pour 100 de chlore ont été déplacés [178-179]; ces réactions limitées paraissent dues à la formation de chlorobromures.

La dissolution de chlorure de potassium est décomposée par les acides bromhydrique et iodhydrique [180]. Le sel sec absorbe à froid six fois son volume de gaz chlorhydrique pour former un chlorhydrate de chlorure [181].

[166] Berthelot. C. R. **76**-1111-1873. — [167] Marguerite. C. R. **43**-50-1856. — [168] Engel. C. R. **102**-619-1886. — [169] Jeannel. C. R. **103**-381-1886. — [170] Giraud. B. Soc. Chim. **43**-552-1885. — [171] Tolloczko. Z. Ph. Chem. **30**-706-1899. — [172] Herty. Am. Chem. J. 16-490-1894; B. Soc. Ch. **14**-149-1895. — [173] Schluze. J. prakt. Chem. (2)-**21**-407-1880. — [174] Potilitzin. Ber. Chem. Gesell. **12**-695-1879. — [175] Hagreaves et Robinson. Ber. Chem. **5**-1065-1872. — [176] Spring. Ber. Chem. Gesell. **18**-544-1885. — [177] Potilitzin. Ber. Chem. Gesell. **9**-1025-1876. — [178] Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**29**-345-1883. — [179] Thorpe et Rodgers. Chem. N. **57**-88-1888. — [180] Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**4**-509-1875. — [181] Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**23**-99-1881. — [182] Vitali.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Il absorbe aussi, à froid, et sous pression, une grande quantité d'ammoniac gazeux, mais il perd rapidement ce gaz à l'air.

Les acides sulfurique et phosphorique décomposent le chlorure de potassium et mettent l'acide chlorhydrique en liberté [182].

Le soufre réagit sur le sel fondu en produisant une certaine quantité de sulfure de potassium.

Au rouge sombre, il est à peine attaqué par la silice, mais la silice hydratée, en présence de l'eau, donne du silicate de potassium. L'argile le décompose au rouge sombre; en présence de l'eau, il y a production d'acide chlorhydrique; en l'absence de l'eau, production de chlore [137].

A froid, le chlorure de potassium absorbe les vapeurs d'anhydride sulfurique, pour donner un composé blanc, transparent, que l'eau transforme en acide chlorhydrique et sulfate ou bisulfate de potasse et que la chaleur change en sulfure, anhydride sulfureux et chlore. On a donné à ce composé plusieurs formules : $KCl, 2SO^3$; $KCl, 8SO^3$; $2KCl, SO^5$. C'est peut-être un chlorosulfate correspondant au chlorochromate.

Le chlorure de potassium se combine aussi avec le trichlorure d'iode pour donner : KCl, ICl^3, cristallisé et dissociable.

En faisant réagir des dissolutions de chlorure et d'arsénite de potassium, Rüdorff [183] a obtenu deux combinaisons cristallisées :

$$KCl + 2As^2O^3 \text{ et } KCl + As^2O^3.$$

Usages. — Le chlorure de potassium brut est utilisé comme engrais. L'industrie l'emploie comme matière première pour la préparation de la plupart des sels de potasse, du carbonate de potassium, du chlorure, de l'azotate, de l'alun, du bichromate de potassium et, depuis quelques années, pour obtenir la potasse et le chlore par électrolyse. Enfin, on l'utilise comme médicament.

Combinaisons du potassium avec le brome. — Le composé le mieux connu est le bromure KBr.

On n'a pas signalé de sous-bromure, mais deux polybromures : KBr^2 et KBr^5.

BROMURE DE POTASSIUM KBr = 119,11 (K : 32,87; Br : 67,13)

État naturel. — Le brome et le potassium existent dans la mer et se rencontrent aussi dans les eaux mères des marais salants et dans les mines de sel gemme. Il est possible qu'ils s'y trouvent à l'état de bromure de potassium, bien qu'on admette généralement que la presque totalité du brome y est à l'état de bromure de magnésium, et la presque totalité du potassium à l'état de chlorure.

Historique. — L'histoire du bromure de potassium, comme celle du brome, date de la découverte de ce métalloïde par Balard [184]. En

Chem. Centr. Bl. **2**-398-1889. — [183] Rüdorff. Ber. Chem. Gesell. **19**-2668-1886; B. Soc.

[R DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ajoutant de l'eau de chlore à une petite quantité d'eaux mères des marais salants de la Méditerranée, il remarqua une teinte jaune orangé due à la mise en liberté du brome. Avec un peu d'éther il rassembla le brome à la partie supérieure, ajouta de la potasse à la dissolution éthérée jusqu'à décoloration, et obtint le bromure de potassium par évaporation et calcination. En reprenant ce résidu blanc par l'eau, et évaporant, il obtenait des cristaux cubiques incolores de bromure de potassium.

Préparation. — La préparation industrielle du bromure de potassium, qui est d'ailleurs peu importante, utilise ordinairement la réaction du carbonate de potasse sur le bromure ferreux $FeBr^2$. Le plus souvent, on chauffe ensemble 65 parties de brome, 240 d'eau, 30 de fer et 75 de carbonate de potasse, jusqu'à ce que le dégagement d'anhydride carbonique ait cessé, et on évapore [185].

On emploie aussi la réaction du bromure de calcium ou de baryum sur le sulfate ou le carbonate de potasse [186 à 188]; le sulfate ou le carbonate de calcium ou de baryum sont séparés par filtration. Dans ce cas on fait réagir 125 parties de brome sur 10 de phosphore, en présence de l'eau et de la quantité nécessaire de baryte ou de chaux, puis on ajoute le carbonate ou le sulfate de potasse.

Ces procédés sont analogues à ceux qui sont suivis pour la préparation de l'iodure de potassium.

Falières [189] a proposé de traiter 80 parties de brome par 100 parties de carbonate de potasse, dissous dans 500 parties d'eau, de manière à former de l'hypobromite, puis d'ajouter 30 parties d'une dissolution d'ammoniaque (D = 0,875) étendue de 80 parties d'eau. On évapore, on calcine et on reprend par l'eau.

Le procédé primitif de Balard revient à faire agir le brome sur la potasse; il se fait un mélange de bromure et d'hypobromite :

$$6\,Br + 6\,KOH = 5\,KBr + KBrO^3 + 3\,H^2O.$$

On verse la potasse dans le brome jusqu'à décoloration, on évapore à siccité, puis on calcine pour détruire le bromate qui perd tout son oxygène et se change en bromure. On peut faciliter la décomposition du bromate en ajoutant un peu de charbon, ou bien le réduire à l'état dissous par l'hydrogène sulfuré (Lœvig).

Enfin on obtiendra du bromure de potassium en attaquant la potasse ou son carbonate par l'acide bromhydrique, ou bien en faisant brûler le potassium dans le brome (Balard, Merz et Veith) [190].

Pour avoir le bromure de potassium absolument pur, Stas conseille de calciner, à une chaleur modérée, le bromate de potassium purifié par plusieurs cristallisations, dans un creuset de porcelaine, les creusets de

Chim. **47**-110-1887. — [184] Balard. Pli cacheté à l'Académie des Sciences. 1824; An. Ch. Ph. **32**-337-1826. — [185] O. Henry. J. Pharm. **15**-54-1829. — [186] F. Klein. An. Chem. Pharm. Lieb. **128**-259-1863. — [187] Knobloch. Pharm. Z. **42**-190-1897 ; Jahresb. 728-1897. — [188] Faust. Ar. der Pharm. (2)-**131**-216-1867; B. Soc. Ch. (2)-**9**-214-1868. — [189] Falières. J. Pharm. Ch. (4)-**14**-247-1871. — [190] Merz et Veith. Ber. Chem. Gesell. **6**-1518-1873. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

platine étant attaqués et donnant un bromure double de platine et de potassium. Lorsque l'oxygène a cessé de se dégager, on dissout dans l'eau, on ajoute du bromure d'ammonium, puis on évapore à sec et on chauffe au rouge pour volatiliser le bromure d'ammonium, dans un creuset de platine qui alors n'est plus attaqué. Il se sépare un grumeau solide formé d'un peu de silice enlevée au creuset de porcelaine, qu'on enlève avec une spatule de platine (191).

Les principales impuretés que peut contenir le bromure de potassium sont du chlorure et de l'iodure, qui proviennent du brome employé.

On reconnait la présence de l'iodure de potassium, en faisant bouillir le sel avec de l'acide azotique, puis en ajoutant du chloroforme qui se colore plus ou moins en violet (191), ou bien en traitant (192) le sel par de l'eau ammoniacale à 10 pour 100 et ajoutant une goutte d'une dissolution de nitrate d'argent qui donne alors un trouble persistant. On a recommandé aussi l'emploi du perchlorure de fer, du sulfate de cuivre, du permanganate de potasse, qui mettent l'iode en liberté (193 à 196). Le chlorure de potassium peut être recherché en distillant le sel sec avec du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique; il se fait du chlorure de chromyle CrO^2Cl^2 qui distille. On peut aussi traiter $0^{gr},1$ de bromure, après l'avoir dissous dans l'eau, par $0^{gr},26$ de nitrate d'argent et quelques gouttes d'acide nitrique, puis ajouter au précipité un peu de carbonate d'ammoniaque; s'il y a quelques traces de chlorure, on a, par filtration, un liquide laiteux ou trouble (197).

Propriétés physiques. — C'est un sel incolore, très brillant, cristallisé dans le système cubique, en cubes souvent arrangés en forme de colonnes ou de trémies (184), rarement en octaèdres (198).

Les cristaux possèdent la polarisation circulaire (199).

Leur saveur est salée, comme celle du sel marin et du chlorure de potassium.

$D_{0^0} = 2{,}415$ (Quincke); $D_{30,9} = 2{,}690$ (Schröder); $D = 2{,}415$ (Karsten); 2,672 (Playfair et Joule); 2,681, en moyenne (Topsoe et Christiansen) (200). A la température de la fusion, la densité devient 2,199 (Quincke). D'après Krichmayer, la formule suivante serait applicable aux environs de $+20^0$:

$$D_t = 2{,}760 \pm 0{,}003\ t.$$

Le volume moléculaire est 43,15.

Ce sel est inaltérable à l'air et n'absorbe pas l'humidité.

Lorsqu'on le chauffe, il décrépite, puis fond sans décomposition au rouge, à 703^0 ou 699^0 (Carnelley) (133), 715^0 (O. Meyer et Riddle) (135). Son point de solidification serait 685^0 (Carnelley), et son point d'ébullition 745^0 (Mc. Crae) (136).

(191) O. Hesse. Chem. Centr. Bl. 696-1873. — (192) Hager. Chem. Centr. Bl. 617-1872; 25-1874. — (193) J. Lehmann. Ar. der Pharm. (3)-2-26-1873. — (194) Lambert. Z. anal. Chem. 8-455-1869. — (195) Lindner. Z. Chem. Ph. Math. 442-1869; Jahresb. 217-1869. — (196) Reinige. Z. anal. Chem. 9-39-1870. — (197) Hager. Chem. Centr. Bl. 251-1880. — (198) Marx. J. Chem. Ph. Schweig. 49-103-249. — (199) Marbach. Jahresb. 145-1855. — (200) Topsoe et Christiansen. Dank. Vidensk.

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le bromure de potassium est environ deux fois aussi soluble que le chlorure dans l'eau vers 0°.

D'après Kremers ([201]), 100 parties d'eau dissolvent :

A 0°,	53,48 parties de sel.	A 60°,	84,74 parties de sel.
A 20°,	64,60 —	A 80°,	93,46 —
A 40°,	74,62 —	A 100°,	102,04 —

La courbe de solubilité S serait donnée par une ligne brisée composée de deux parties :

$$S = 34{,}5 + 0{,}2420\ t \text{ entre } 0° \text{ et } 40°$$
$$\text{et } S = 41{,}5 + 0{,}1378\ t \text{ de } 40° \text{ à } 120°.$$

D'après De Coppet ([140]), la valeur de S est donnée, de — 15°,4 à + 110° par la formule unique $S = 54{,}43 + 0{,}5128\ t$, qui est celle d'une ligne droite.

D'après Étard ([202]), la solubilité s est donnée par les formules :

$$^{40°}_{0°}\quad s = 34{,}5 + 0{,}2420\ t$$
$$^{120°}_{50°}\quad s = 41{,}5 + 0{,}1378\ t$$

Touren ([152]) a déterminé la solubilité du bromure de potassium dans des dissolutions de chlorure ou d'azotate de potassium de concentration croissante et inversement celle de ces deux derniers sels dans une dissolution de bromure.

Le point d'ébullition de la dissolution saturée est 112° (Kremers). Les densités à 19°,5 des dissolutions aqueuses sont les suivantes ([203 et 150]).

5 %	10	15	20	25	30	35	40	45
D = 1,037	1,075	1,116	1,159	1,207	1,256	1,309	1,366	1,450

Balard signale ce sel comme insoluble dans l'alcool, mais on n'a pas fait d'expériences précises.

Il se dissout dans l'anhydride sulfureux liquide ([204]), dans le trichlorure d'antimoine ([172]), dans l'ammoniac liquéfié ([205]).

La chaleur spécifique du sel solide, pour 1 gramme, entre 16° et 98°, est 0,11322 ([206]). La chaleur spécifique moléculaire est donc 13,485, sensiblement égale à la somme des chaleurs spécifiques des deux éléments (6,66 + 6,45 = 13,110).

Les dissolutions aqueuses ont pour chaleurs spécifiques ([207]) :

KBr + 25 H^2O	KBr + 50 H^2O	KBr + 100 H^2O
0,7691	0,8643	0,9250

entre 20° et 51°. Thomsen donne 0,962 pour 400 H^2O.

L'abaissement du point de congélation d'une dissolution, pour 1 gr. de sel dissous dans 100 gr. d'eau, est de 0,292 ([208]), de 0,295 ([161]), et

Selsk. Skr. Kiöbenhaven (5)-**9**-661-1873 ; An. Ch. Ph. (5)-**1**-21-1874. — ([201]) Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **97**-15-1856. — ([202]) Étard. C. R. **98**-1433-1884. — ([203]) Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **95**-119-1855 ; **96**-63-1855. — ([204]) Walden. Ber. Chem. Gesell. **32**-2862-1899 ; B. Soc. Ch. **24**-545-1900. — ([205]) Francklin et Kraus. Am. J. Sc. **23**-277 et **24**-85-1900 ; B. Soc. Ch. **24**-860 et 929-1900. — ([206]) Regnault. An. Ch. Ph. (3)-**1**-129-1841. — ([207]) De Marignac. Ar. Sc. ph. N. **55**-113-1876. — ([208]) Rüdorff. An. Ph. Chem. Pogg. **116**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

l'abaissement moléculaire du point de congélation est de 35,1 pour la même concentration.

La chaleur de dissolution dans 100 H^2O (Berthelot et Ilosway) est :

$$-5^{Cal},24+0,038\ (t-15).$$

La neutralisation d'une dissolution étendue d'acide bromhydrique par une dissolution étendue de potasse donne : $+15^{Cal},70$. On en déduit, à partir des éléments :

$$\begin{aligned} &K\ sol.+Br\ gaz.=K\,Br\ sol.+96^{Cal},44\\ &K\ sol.+Br\ liq.=K\,Br\ sol.+92^{Cal},76\\ &K\ sol.+Br\ sol.=Br\,Br\ sol.+91^{Cal},46. \end{aligned}$$

Propriétés chimiques. — On sait, depuis Balard, que le chlore libre, gazeux ou dissous, déplace le brome des bromures dissous et en particulier du bromure de potassium, ce qui est conforme aux données thermiques précédentes. La réaction est totale et immédiate en présence de l'eau à la température ordinaire, et on l'utilise pour rechercher des traces de bromures en présence de chlorures. Mais en l'absence de l'eau et à chaud, elle est lente et partielle ([210 à 212 et 174]).

L'iode ne déplace pas le brome.

Lorsqu'on verse de l'acide iodhydrique dans une dissolution de bromure de potassium et qu'on soumet la liqueur à l'évaporation, le déplacement est total, et cela conformément aux prévisions thermochimiques. Dans le cas de l'acide chlorhydrique, il ne devrait pas y avoir déplacement; en fait il se produit, mais partiellement, et ne porte que sur une fraction faible; on peut l'expliquer par la formation de chloro-bromures ([213]).

En l'absence de l'eau et au rouge, l'acide chlorhydrique attaque très faiblement le bromure de potassium.

D'après Balard, une dissolution d'acide hypochloreux décompose le bromure de potassium dissous en donnant du bromate et du bromure, en même temps qu'il se forme du chlore et du brome libres.

L'acide sulfurique attaque le bromure de potassium sec et dégage de l'acide bromhydrique, mais bientôt le mélange et les vapeurs se colorent de plus en plus en rouge orangé; il se forme, en même temps que de l'acide bromhydrique, du brome et de l'anhydride sulfureux, parce que l'acide bromhydrique réagit sur l'acide sulfurique employé. Finalement, on n'obtient que très peu d'acide bromhydrique ([214]). Lorsque le bromure est tout à fait pur, cette réaction secondaire est moins marquée.

L'acide métaphosphorique déplace l'acide bromhydrique du bromure de potassium, et donne un bon moyen de préparer cet hydracide.

Les anhydrides phosphorique et sulfurique à chaud dégagent du brome ([173]). Fondu avec du chlorate de potassium, le bromure de potassium se transforme en bromate. Chauffé avec du mercure, il donne de l'hydrogène ([181]).

55-1862. — ([210]) Berthelot. B. Soc. Ch. **34**-73-1880; **39**-58-1883. — ([211]) Thorpe et Rodger. Chem. N. **57**-88-1888. — ([212]) Küster. Z. anorg. Chem. **18**-77-1898. — ([213]) Berthe-

[R DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

La silice et l'argile le décomposent à peu près comme le chlorure. Avec l'argile ordinaire hydratée on obtient de l'acide bromhydrique; en l'absence de l'eau il se dégage du brome [137].

L'oxygène n'agit pas sensiblement même au rouge.

Le bromure de potassium sec absorbe lentement deux fois son volume d'acide bromhydrique gazeux. Il se forme sans doute quelques traces d'un bromhydrate de bromure [215].

Il donne avec le chlorure d'antimoine (Atkinson) les combinaisons : $SbCl^3$, $3KBr$, $1{,}5H^2O$; $2SbCl^3$, $3KBr$, $2H^2O$ et $3SbCl^3$, KBr, H^2O; Ilerty [172] a décrit : $10SbBr^3$, $23KBr$, $27H^2O$.

Le bromure de potassium se combine à l'anhydride arsénieux pour donner un corps : $KBr + 2As^2O^5$ cristallisé [183].

Le bromure de potassium se combine avec le bromure de sélénium [172].

Applications. — A part quelques usages de laboratoire, le bromure de potassium est employé en thérapeutique principalement pour le traitement des maladies nerveuses. Il doit être neutre et exempt de bromate [216-217]. On l'utilise aussi dans certaines opérations photographiques.

Tribromure de potassium. — Une dissolution concentrée de bromure de potassium (parties égales d'eau et de sel) dissout une grande quantité de brome. Il se dégage beaucoup de chaleur et le brome en excès distille. On peut ainsi dissoudre deux fois autant de brome qu'il y en avait dans le bromure, ce qui correspond aux rapports de combinaison KBr^3.

La liqueur est épaisse et d'un brun foncé; on peut l'étendre d'eau sans qu'il se sépare du brome. Mais le brome s'échappe à l'air libre peu à peu, surtout si l'on chauffe (Lœvig).

Une molécule de brome Br^2, en se dissolvant dans 5 ($KBr + 14H^2O$), dégage $+ 3^{Cal},53$; dans 6 ($KBr + 110H^2O$) : $+ 2^{Cal},70$ [218].

En abandonnant pendant quelques jours en vase clos du bromure de potassium sec, additionné d'une molécule de brome, on obtient un composé orangé cristallisé KBr^3, qui est en partie dissocié. La chaleur de formation est :

Br^2 liq. $+ KBr$ solide $= KBr^3$ solide $+ 2^{Cal},94$
Br^2 gaz. $+ KBr$ solide $= KBr^3$ solide $+ 10^{Cal},30$ [219]

Combinaisons du potassium avec l'iode. — Le composé le mieux connu a pour formule KI.

On n'a pas signalé de sous-iodure, mais un di- et un tri-iodure KI^2 et KI^3. Quant au chloro-iodure KCl^4I, c'est plutôt une combinaison du chlorure KCl et du trichlorure d'iode ICl^3.

LOT. An. Ph. Ch. (5)-4-34-1875. — [214] DIESEL. Ar. der Pharm. (2)-49-272-1847. — [215] BERTHELOT. B. Soc. Ch. 36-11-1881. — [216] ADRIAN. J. Pharm. Ch. (4)-11-17-1870. — [217] AUSTIE. Jahresb. 300-1870. — [218] BERTHELOT. An. Ch. Ph. (6)-17-444-1889. — [219] BERTHELOT.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

IODURE DE POTASSIUM KI = 166 (K : 23,58 ; I : 76,41)

État naturel. — L'iode se trouve naturellement dans l'eau de mer et dans un très grand nombre d'eaux minérales, mais le plus souvent à l'état de traces (Voy. T. I, p. 152-153). D'après A. Gautier (221), l'eau de la mer Méditerranée contient $2^{mgr},25$ d'iode par litre et l'eau de l'Océan $2^{mgr},24$, ce qui correspond à une dose moyenne de 3 mgr. d'iodure de potassium par litre, soit 3 millionièmes. Les eaux minérales sont ordinairement moins riches encore. Ces quantités sont tellement faibles et ces eaux contiennent un si grand nombre de sels différents qu'il est impossible de savoir à quel état l'iode s'y trouve, notamment si elles contiennent de l'iodure de potassium, de sodium, de magnésium ou de calcium. Cependant comme le potassium s'y rencontre d'une façon constante, il est probable que l'iode qu'elles contiennent y est en partie à l'état d'iodure de potassium.

On peut faire la même remarque et formuler les mêmes réserves au sujet des nitrates de sodium naturels de l'Amérique du Sud qui sont une source très importante d'iode et contiennent en moyenne de $0^{gr},59$ à $1^{gr},75$ d'iode par kilogramme, ce qui correspondrait à $0^{gr},80$ ou $2^{gr},3$ d'iodure de potassium. Mais on n'est pas absolument fixé sur l'état dans lequel ce métalloïde s'y trouve : à l'état d'iodure et d'iodate d'après Jacquelain (Voy. T. I, p. 160) (223), d'iodate de potassium et de periodate de sodium d'après Guyard (224), d'iodure double de magnésium et de sodium d'après Grüneberg (225). Il est toutefois permis de penser qu'il s'y rencontre aussi en partie sous forme d'iodure de potassium.

Les phosphates naturels et surtout les eaux mères des cendres de varechs et d'algues marines contiennent de l'iode probablement à l'état d'iodures alcalins et notamment d'iodure de potassium.

Mais, en fait, l'iodure de potassium est rarement retiré à cet état des substances naturelles qui peuvent en contenir. On préfère en extraire l'iode et le transformer ensuite en iodure de potassium.

Historique. — L'iodure de potassium n'est connu que depuis les travaux de Gay-Lussac (226) (1813), sur l'iode et l'acide iodhydrique. Il le prépara en saturant cet acide par la potasse.

Préparation. — 1° L'iode se dissout dans une dissolution de potasse caustique et donne une liqueur incolore qui contient un mélange d'iodure et d'iodate : $6I + 6KOH = 5KI + KIO^3 + 3H^2O$.

La dissolution, évaporée puis calcinée au rouge dans un creuset en fonte, donne de l'oxygène et de l'iodure de potassium. On arrête la calcination lorsqu'il ne se dégage plus d'oxygène, on reprend le résidu par

Ann. Ch. Ph. (5)-**21**-578-1880. — (221) A. Gautier. C. R. **128**-1069 et **129**-9-1899. — (223) Jacquelain. B. Soc. Enc. (2)-**54**-652-1885. — (224) Guyard. B. Soc. Enc. (2)-**22**-60-1874. — (225) Grüneberg. Encyclopédie Frémy. Joly. Iode. 651-1883. — (226) Gay-

[R. DE FORCRAND]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

l'eau et on fait cristalliser la liqueur lorsqu'elle marque 65° Baumé.

L'iodure de potassium, si l'évaporation n'est pas trop rapide et la masse de liquide assez considérable, se dépose sous forme de beaux cristaux cubiques transparents; la présence d'une trace de potasse libre rend les cristaux plus volumineux. On les fait égoutter et on les dessèche sur des plaques chauffées dans un courant d'air entre 120 et 125°.

Ce procédé a l'inconvénient de faire perdre un peu d'iodure par évaporation lorsqu'on calcine au rouge, et de donner un peu de potasse libre. En outre la dissolution de potasse employée est difficilement exempte de carbonate, et ce sel se retrouve, mélangé à l'iodure.

On l'a modifié avantageusement en incorporant à la dissolution concentrée, contenant le mélange d'iodure et d'iodate, un peu de charbon en poudre, qui, pendant que l'on chauffe au rouge, réduit l'iodate. On reprend par l'eau et l'on achève comme précédemment.

S'il reste de la potasse ou du carbonate, on doit les saturer exactement au moyen d'une dissolution d'acide iodhydrique et faire cristalliser de nouveau.

La réduction de l'iodate dissous peut encore se faire par l'hydrogène sulfuré qui donne de l'eau, du soufre et de l'iodure de potassium, puis on filtre, on fait bouillir pour chasser l'excès d'acide sulfhydrique et on laisse cristalliser. Cependant l'iodure est alors toujours un peu coloré en jaune par des traces de soufre.

2° Un autre mode de préparation consiste à précipiter un iodure d'un métal non alcalin par du carbonate de potassium ou tout autre sel de potassium capable de précipiter l'autre métal et de donner, par double décomposition, l'iodure de potassium dissous; on filtre et l'on évapore jusqu'à cristallisation.

L'iodure que l'on prend comme point de départ peut être l'iodure de baryum BaI^2. La dissolution de ce sel est additionnée de la quantité calculée du sulfate de potassium en poudre. On porte à l'ébullition, on filtre et l'on concentre ([227]).

L'avantage de cette méthode est que le sulfate de potassium peut être obtenu très pur et que le baryum se retrouve, à la fin des opérations, à l'état de sulfate et peut rentrer dans la fabrication.

On peut prendre aussi comme point de départ l'iodure de calcium, que l'on prépare (Liebig) en délayant du phosphore amorphe dans trente fois son poids d'eau et ajoutant peu à peu et en agitant environ quinze parties d'iode, aussi longtemps que l'iode se dissout sans colorer la liqueur. On décante et l'on ajoute à cette dissolution d'acide iodhydrique un lait de chaux jusqu'à réaction alcaline. L'iodure de calcium reste dissous, tandis que les phosphates et phosphites de calcium sont insolubles.

On filtre, on lave, et l'on ajoute une solution aqueuse bouillante de

Lussac. An. Ch. **88**-311 et 319-1813. — ([227]) Handbuch. Anorg. Chem. Gmelin-Kraut. (2)-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

9 parties de sulfate de potassium. On laisse reposer le tout pendant six heures, on décante puis on lave. La liqueur est réduite par évaporation, et avant de laisser cristalliser, on ajoute un peu de carbonate de potassium pour précipiter le sulfate de calcium dissous. On filtre de nouveau et l'on évapore jusqu'à cristallisation.

L'iodure métallique peut être l'iodure de fer, que l'on obtient en chauffant doucement de l'iode avec de l'eau et de la limaille de fer. Il se forme de l'iodure FeI^2 ou Fe^3I^8 si l'on emploie un petit excès d'iode. La liqueur est verdâtre ou brune; on y ajoute du carbonate de potassium qui donne un précipité de carbonate de fer ou d'hydrate d'oxyde.

Liebig a modifié la méthode en ajoutant à l'iodure de fer une dissolution d'iode dans la potasse et ensuite du carbonate de potassium.

Hesse ([228]) a proposé d'ajouter à l'iodure de fer un lait de chaux et de décomposer ensuite l'iodure de calcium dissous par le carbonate de potassium.

L'iodure de zinc peut remplacer celui de fer dans cette préparation.

On peut encore s'adresser à l'iodure cuivreux CuI^2, qui provient du traitement des eaux mères du salpêtre du Chili. On le met en suspension dans de l'eau acidulée par un peu d'acide sulfurique ou chlorhydrique, et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Il se fait du sulfure de cuivre Cu^2S et de l'acide iodhydrique. Après décantation, on ajoute une petite quantité d'une dissolution d'iodure de potassium ioduré (KI^5) pour détruire l'hydrogène sulfuré dissous, et la liqueur est saturée par de la potasse ou du carbonate de potasse, enfin concentrée jusqu'à cristallisation ([229]).

Serullas ([230]) prépare de l'iodure d'antimoine en chauffant un mélange intime d'iode et d'antimoine, puis il décompose par l'eau chaude l'iodure d'antimoine pulvérisé. Il se forme de l'acide iodhydrique et de l'oxyiodure d'antimoine. L'acide reste dissous; on sépare par filtration l'oxyiodure insoluble, on le traite à l'ébullition par du carbonate de potassium en excès qui le transforme en iodure de potassium soluble, on sature enfin l'excès de carbonate par la dissolution d'acide iodhydrique obtenue.

3° D'autres procédés moins généralement employés ont été recommandés; par exemple :

Ajouter une dissolution aqueuse étendue de monosulfure de potassium à une dissolution alcoolique d'iode.

Verser de l'antimoniure de potassium (obtenu par calcination de l'émétique) dans une dissolution alcoolique d'iode jusqu'à décoloration.

Neutraliser par du carbonate de potassium ou de la potasse une dissolution aqueuse d'acide iodhydrique préparée, par exemple, par l'action de l'iode sur le phosphore en présence de l'eau.

1-57-1886. — ([228]) Hesse. Jahresb. 215-1862. — ([229]) Langhein. Ber. Chem. Gesell. 7-765-1874. — ([230]) Serullas. An. Ch. Ph. **20**-165-1822. — ([231]) Allary et Pellieux. B. Soc. Ch.

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Toutes les méthodes précédentes reposent sur l'emploi de l'iode (sauf celle de Langhein : iodure cuivreux) comme matière première; généralement on utilise l'iode en poudre, tel qu'on l'obtient en précipitant par le chlore les eaux mères des cendres de varechs, après simple lavage à l'eau.

4° On peut aussi, industriellement, retirer de l'iodure de potassium de ces eaux mères des cendres de varechs, sans en extraire préalablement l'iode. A cet effet, ces eaux mères, après séparation des chlorure et sulfate de potassium, sont évaporées à sec, et le résidu grillé modérément dans un four spécial, de façon à oxyder les sulfures que ces eaux mères contiennent toujours. Ce grillage peut être conduit de manière à éviter toute perte d'iode.

Le salin ainsi obtenu est soumis à un lessivage méthodique à l'eau froide, qui donne une liqueur très riche en iodures. On l'évapore à moitié et on obtient un nouveau salin à 50 pour 100 d'iodure.

Ce second salin est traité, dans un digesteur spécial, par de l'alcool étendu à 50 pour 100 environ qui ne dissout que les iodures. Les vapeurs d'alcool passant sur le salin lui enlèvent ces iodures, et le liquide alcoolique retombe dans la cornue; à la fin on dirige les vapeurs dans un réfrigérant, et les iodures restent dissous dans l'eau au fond de la cornue. Par évaporation on obtient un sel contenant environ 34 pour 100 d'iodure de potassium et 66 pour 100 d'iodure de sodium.

Connaissant la composition de ce résidu, on le dissout dans l'eau, et l'on ajoute à la dissolution saturée une quantité équivalente de carbonate de potassium, également à l'état de dissolution saturée. Puis le mélange est traité par un courant d'anhydride carbonique, qui provient ordinairement des fourneaux de la fabrique. Il se fait du bicarbonate de sodium peu soluble, qui se précipite et qu'on sépare au moyen d'un filtre-presse. La liqueur ne contient que très peu de bicarbonate de sodium. Pour l'éliminer, on y ajoute une quantité équivalente d'acide chlorhydrique exempt de chlore, qui donne du chlorure de sodium dissous. On sépare ensuite l'iodure de potassium du chlorure de sodium par des cristallisations successives.

Enfin les cristaux sont purifiés des dernières traces de chlorure de sodium par un traitement au moyen de l'alcool fort, qui dissout seulement l'iodure de potassium ([251-253]).

Cette méthode a remplacé le procédé plus ancien qui consistait à traiter les eaux mères par un courant de chlore ou par du permanganate de potassium, de manière à changer les iodures en iodates, puis à ajouter un sel de baryte soluble, qui donnait de l'iodate de baryte transformable en iodate de potassium au moyen du sulfate de potassium; ou bien à traiter les eaux mères par de l'hypochlorite de calcium, qui fournissait de l'iodate de calcium, que l'on faisait agir de la même manière sur du sul-

34-627-1880. — ([252]) Herland et James. B. Soc. Ch. **26**-451-1876. — ([253]) Schering. Ber.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

fate de potassium. L'oxydation pouvait aussi se faire par l'électrolyse. Enfin l'iodate de potassium obtenu était calciné au rouge et donnait de l'iodure.

Propriétés physiques. — L'iodure de potassium est habituellement en beaux cristaux cubiques, présentant des trémies, et quelquefois (en solutions alcalines ou alcooliques) de longues aiguilles [234]. Il est plus rarement en octaèdres ou cubo-octaèdres. Ces cristaux sont transparents ou opaques. On admet généralement que les cristaux opaques contiennent un peu de carbonate de potassium [235-236].

Les propriétés optiques ont été étudiées par Topsoë et Christiansen [200].

Il est inodore lorsqu'il est tout à fait pur, et non déliquescent.

Sa saveur est âcre et salée.

Il fond à 666° [237], à 634° ou 639° [238], à 623° [135], et se solidifie à 622° (Carnelley) en une masse cristalline et nacrée qui possède ensuite une légère réaction alcaline [239].

Il bout à 725° [136].

Sa densité de vapeur [240] conduirait au poids moléculaire 169,8 soit : $(KI)^{1,02}$. Mensching et V. Meyer ont trouvé 168,95 à 1300° [241].

D = 3,091 (Boullay), 3,079 (Schröder), 3,059 (Joule et Playfair), 3,056 (Filhol), 2,97 (Buignet), 2,9084 (Karsten), 2,85 (Schiff), 3,07 (Clarke) ; comme moyenne : 3,055.

$D_{0°} = 3,076$, $D_{725°} = 2,497$ [125].

La solubilité dans l'eau a été mesurée par de Coppet [140] :

$$\pm\,{}^{120°}_{22°}\ S = 126,23 + 0,8088\ t.$$

Mulder [242] avait donné antérieurement des nombres très voisins.

Kremers [143] a trouvé : 126,6, et Girardin [201] : 127,9, à 0°.

A l'ébullition on a encore les déterminations suivantes :

	Bange.	Gay-Lussac.	Mulder.	Legrand.	Gérardin.
t.	221	222,2	222,6	223,58	223,60
S.	120°	120°	118°,4	117°	117°

La solubilité S, d'après toutes ces données, est très grande.

Elle augmente proportionnellement à la température et se trouve représentée par une ligne droite, comme pour le chlorure et le bromure.

D'après Étard, la solubilité s (quantité dissoute dans 100 gr de la dissolution), calculée d'après les expériences de De Coppet, est représentée par une ligne brisée formée de deux portions droites, comme dans les cas du bromure ou du chlorure :

$${}^{1650}_{0°}\ s = 55,8 + 0,122\ t.$$

Chem. Gesell. **12**-156ª-1879. — [234] Warington. Jahresb. 358-1852. — [235] Mohr. Jahresb. 159-1861. — [236] Erlenmeyer. Jahresb. 140-1861. — [237] Braun. An. Ph. Chem. Pogg. **154**-161-1874. — [238] Carnelley. J. Chem. Soc. **33**-275-1878. — [239] Gay-Lussac. An. Ph. Gilbert. **49**-26-1815. — [240] Dewar et Scott. Chem. N. **40**-293-1879. — [241] Mensching et V. Meyer. Ber. Chem. Gesell. **20**-582-1887 ; B. Soc. Ch. **47**-958-1887. — [242] Mulder. Scheikund. Verhandel. Rotterdam, **61**-1864. — [243] Noyes et Sleidenstike. J. Am. Chem. Soc.

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Les dissolutions d'iodure de potassium dissolvent beaucoup d'iode [277 et 243].

On a mesuré la solubilité de quelques mélanges de chlorure et d'iodure de potassium [244].

Schiff [149] et Kremers [245] ont déterminé les densités des solutions aqueuses.

Kremers [246] a mesuré l'augmentation de volume de différentes solutions d'iodure de potassium.

La température cryohydratique est de — 25°.

L'alcool dissout aussi l'iodure de potassium, mais beaucoup moins que l'eau lorsqu'il est anhydre; à + 15°,5, 100 parties d'alcool absolu dissolvent 2gr,3 de sel. La solubilité augmente avec la température. Avec l'alcool aqueux, la solubilité est intermédiaire entre celles que donnent l'eau et l'alcool anhydre; à 12°,5, 100 parties d'alcool de densité 0,85 peuvent dissoudre 18 parties de sel (Baup).

Girardin a donné des nombres un peu différents, entre 0 et + 18° :

Densité de l'alcool.	0,9904	0,9851	0,9726	0,9665	0,9528
Solubilité S. . . .	130,5	119,4	100,1	89,9	76,9
Densité de l'alcool.	0,9590	0,9088	0,8464	0,8322	
Solubilité S . . .	66,4	48,2	11,4	6,2	

Il se dissout dans l'anhydridre sulfureux liquide [247], qui se colore en rouge foncé. Walden [204] a mesuré la conductibilité électrique dans ce dissolvant. Il se dissout aussi dans l'ammoniac liquéfié [248].

La chaleur spécifique de l'iodure de potassium solide est 0,0819 (Regnault) [206], ce qui donne pour la chaleur spécifique moléculaire 13,595, soit sensiblement la somme des chaleurs spécifiques atomiques des deux éléments (6,85 + 6,45 = 13,300).

D'après Thomsen, la chaleur spécifique d'une dissolution aqueuse contenant une molécule d'iodure et 100 d'eau serait : 0,950, vers + 18°.

Marignac [207] a déterminé les chaleurs spécifiques de plusieurs dissolutions.

L'abaissement du point de congélation de l'eau pour 1 gramme de sel dissous dans 100 grammes d'eau est de 0°,212 [208 et 161]. L'abaissement moléculaire du point de congélation est de 35,2 pour la même concentration.

La chaleur de dissolution pour 1 molécule dans 200 H^2O est :

$$-5^{Cal},18 + 0^{Cal},036\,(t - 15),$$

d'après Berthelot et Ilosway.

Précédemment Thomsen avait donné — 5Cal,11 et Berthelot — 5,32.

La chaleur de neutralisation de l'acide iodhydrique par la potasse, tous deux dissous (1 mol. dans 2 litres), est + 13Cal,58 (Thomsen) ou + 13Cal,70 (Berthelot).

21-217-1899; B. Soc. Ch. 22-755-1899. — [244] Handbuch anorg. Chem. Gmelin-Kraut. (2)-1-82-1886. — [245] Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. 96-62-1855; 108-115-1859. — [246] Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. 108-115-1859. — [247] Péchard. C. R. 130-1188-1900. — [248] Franklin et Kraus. J. Am. Chem. Soc. 20-856-1898. — [249] Engler et Nasse. An.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

On en déduit, à partir des éléments :

$$K\ sol. + I\ gaz. = KI\ sol. + 84^{Cal},14$$
$$K\ sol. + I\ liq. = KI\ sol. + 82^{Cal},66$$
$$K\ sol. + I\ sol. = KI\ sol. + 77^{Cal},54$$

Le fluor donnant pour la première de ces 3 réactions + 115,24, le chlore + 102,84, et le brome + 96,44, on voit que la stabilité de l'iodure est beaucoup moindre. Les différences successives sont : 12,40, 6,40 et 12,30.

Propriétés chimiques. — Il résulte de cette dernière remarque que le chlore et même le brome doivent déplacer l'iode dans l'iodure de potassium; la réaction se produit aussi en présence de l'eau, les trois chaleurs de dissolution étant très voisines. L'iode étant très peu soluble se précipite. Mais un excès de chlore redissout le précipité, tandis que la liqueur se colore en jaune et contient le composé KCl^4 ou $KCl + ICl^3$.

Lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique ou de l'acide bromhydrique dans une dissolution d'iodure de potassium et qu'on soumet la liqueur à l'évaporation, on obtient un déplacement partiel surtout avec l'acide bromhydrique (Berthelot).

L'action des oxydants sur l'iodure de potassium a donné lieu à de nombreux travaux.

Le sel sec est assez stable à froid. L'oxygène et l'ozone même ne l'attaquent pas [249]. Cependant, si l'on chauffe au rouge, il y a une perte d'iode en présence de l'air; même, dans un courant d'air à 250°, il se forme des traces d'iodate, et si l'on chauffe à la température de la fusion, la masse prend, après refroidissement, une réaction alcaline [250]. D'après Berthelot, à 400°, il se forme en iodate basique [251].

La vapeur d'eau au rouge donne de l'acide iodhydrique, et le résidu est alcalin.

Mais c'est surtout en dissolution que les réactions d'oxydation sont manifestes.

Les dissolutions aqueuses récentes d'iodure de potassium parfaitement pures sont incolores et neutres aux réactifs colorés. Mais peu à peu la liqueur prend une teinte jaunâtre par suite de la mise en liberté d'un peu d'iode, et devient alcaline. D'après Houzeau [252], ce fait serait dû à l'existence de traces d'ozone dans l'air. D'autres auteurs pensent que le phénomène est dû à la lumière solaire et que l'air n'intervient nullement [253]; d'autres pensent que l'air agit par son acide carbonique qui déplace quelques traces d'acide iodhydrique lequel est décomposé par la lumière ou bien que la silice des vases de verre peut jouer le même rôle que l'acide carbonique [254]. Cependant Eschbaum [255 à 258] a remarqué que les disso-

Chem. Pharm. Lieb. **154**-215-1870. — [250] Petterson. Jahresb. 501-1870. — [251] Berthelot. B. Soc. Ch. **28**-493-1877. — [252] Houzeau. C. R. **66**-44-1868. — [253] Vidau. J. Pharm. Ch. **20**-549-1874. — [254] Battandier. J. Pharm. Ch. (4)-**24**-214-1876. — [255] Eschbaum. J. Chem. Centr. Bl. **1**-484-1897. — [256] Carles. Chem. Centr. Bl. **1**-484-1897. — [257] Silhers. Chem. Centr. Bl. **1**-1088-1897. — [258] Durrwell. B. Soc. Ch. **24**-450-1875. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

lutions restent incolores lorsqu'elles sont préparées avec de l'eau distillée obtenue avec des cornues en verre, et ne se colorent que si l'eau provient d'alambics en cuivre.

Quoi qu'il en soit, il est certain que l'ozone agit sur les dissolutions d'iodure de potassium, ce que l'on représente ordinairement ainsi :

$$O^3 + 2KI + H^2O = 2KOH + 2I + 2O.$$

De même l'eau oxygénée donne de l'iode, de l'oxygène et la liqueur devient alcaline ([259 et 260]).

Cependant, dans ces deux derniers cas, il se forme toujours des composés oxygénés de l'iode.

D'après Péchard ([261]), il y aurait tout d'abord formation de periodate monosodique (neutre au tournesol) KIO^4; puis ce périodate réagirait sur l'iodure de potassium non transformé pour donner :

$$5KIO^4 + 2KI + 3H^2O = KIO^3 + 2K^2H^3IO^6 + 2I;$$

le périodate disodique $K^2H^3IO^6$ étant alcalin au tournesol donne la réaction alcaline observée; la liqueur se colore.

Cette première réaction est lente; plus lentement encore, ce même périodate disodique réagit sur l'iode pour donner :

$$2K^2H^3IO^6 + 2I = 5KIO^3 + KI + 3H^2O,$$

et peu à peu la liqueur se décolore et redevient neutre.

Les oxydes anhydres tels que SO^2, SiO^2, B^2O^3, As^2O^5, Cr^2O^3, Fe^2O^3 agissant au rouge en présence de l'air, donnent des sels de potassium correspondants et l'iode se dégage ([262 à 264, 137 et 173]). Les anhydrides arsénique, sulfurique et le sesquioxyde de chrome agissent même dans le vide.

L'acide nitrique fumant et l'acide sulfurique nitreux dégagent de l'iode. L'acide sulfurique SO^4H^2 donne du sulfate de potassium, de l'anhydride sulfureux et de l'acide iodhydrique mélangé de vapeurs d'iode. L'acide phosphorique lui-même est réduit en partie et l'iode devient libre.

L'acide sulfurique fumant donne de l'hydrogène sulfuré, du soufre et de l'iodure de soufre. Étendu d'eau, il met encore l'iode en liberté et se réduit ([265, 266 et 214]).

L'acide hypochloreux donne de l'iode, de l'iodate et du chlorure de potassium ([267 et 268]).

Le permanganate de potassium donne de l'iodate de potassium ([269]).

En dissolution concentrée, le ferricyanure de potassium donne du ferrocyanure et de l'iode ([270]). Si l'on opère en présence de la baryte, il se produit de l'iodate de baryum ([271]). Mais la réaction inverse a lieu en dissolution très étendue.

([259]) Schœne. An. Chem. Pharm. Lieb. **196**-58 et 259-1879; B. Soc. Ch. **32**-171-1879; **34**-685-1880. — ([260]) Berthelot. B. Soc. Ch. **33**-249-1880. — ([261]) Péchard. C. R. **130**-1705-1900. — ([262]) Guyot. J. Pharm. Ch. (5)-**12**-265-1885. — ([263]) Vogel. J. prakt. Chem. **22**-144-1841. — ([264]) Schonbein. An. Ph. Chem. Pogg. **78**-517-1849. — ([265]) Jackson. J. Chem. Soc. **43**-359-1883; B. Soc. Ch. **41**-657-1884. — ([266]) Wackenroder. Jahresb. **48**-580-1847. — ([267]) E. et B. Klimenko. J. Soc. Chim. Russe **27**-249-1895; **28**-573; B. Soc. Ch. **16**-100-1896; **18**-85-1897. — ([268]) Selivanof. J. Soc. Chim. Russe **28**-778-1896; B. Soc. Ch. **16**-1100-1896; **18**-757-1897. — ([269]) Hempel. An. Chem. Pharm. Lieb. **107**-100-1858. — ([270]) Mohr. An. Chem. Pharm. Lieb. **105**-57-1858. — ([271]) Kassner. An. Chem. Pharm.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

L'iodure de potassium se combine avec beaucoup d'autres sels pour donner des composés d'addition, tels que les nombreux iodures doubles métalliques étudiés jusqu'ici.

Il se combine aussi, à -20^0 avec l'anhydride sulfureux, et le produit possède, à 0^0, la composition $KI + SO^2$. Il est fortement coloré en rouge brun sans cependant contenir d'iode libre. Ses tensions de dissociation ([247]) conduiraient à une chaleur de formation de $+ 7^{Cal},56$ à partir de SO^2 gaz et de KI solide, presque identique à la chaleur de solidification de SO^2 gaz.

On a mesuré la conductibilité électrique de l'iodure de potassium dissous dans l'anhydride sulfureux et dans l'acide cyanhydrique ([204]).

La dissolution d'iodure réagit peu à peu sur l'anhydride sulfureux ([272-275]).

Péchard a étudié l'action de l'ozone et de l'eau oxygénée ([261]).

L'iodure de potassium paraît se combiner avec l'anhydride arsénieux lorsqu'on le fait agir, en dissolution, sur l'arsénite de potassium. Emmet ([274]) a obtenu un précipité pulvérulent : $2KI + 3As^2O^5 + H^2O$, et Harms ([275]) les combinaisons $2KI + 6KAsO^2 + 3H^2O$ (ou peut-être $2KI + 3As^2O^3 + 6KOH$), et $2KI + 4As^2O^5 + 2KOH$. Ces faits ont d'ailleurs été contestés sur certains points de détail par Schiff et Sestini ([276]), qui considèrent ces corps comme des mélanges et admettent seulement les combinaisons $2KI + 4As^2O^5$ et $2KI + 4As^2O^5 + H^2O$.

Rüdorff ([183]) a décrit aussi un composé $KI + 2As^2O^5$, probablement identique à l'un des précédents.

Analyse. — Recherche des impuretés. — Suivant le mode de préparation employé, l'iodure de potassium peut contenir de la potasse caustique, du carbonate, du sulfate, de l'iodate, ou du chlorure de potassium, du bromure de potassium, du tri-iodure de potassium, des nitrates. Enfin, il est quelquefois falsifié par une addition de chlorure de potassium.

La potasse et le carbonate de potassium se reconnaissent à la réaction alcaline des cristaux mouillés par une goutte d'eau. On peut aussi ajouter à la dissolution un peu d'eau iodée qui, dans le cas où il y a de la potasse, se décolore. S'il s'agit du carbonate, on ajoutera une trace de chaux à la dissolution d'iodure; on filtre et l'on verse quelques gouttes d'eau iodée qui se décolorent. Avec plus de précision, on peut employer l'eau amidonnée comme indicateur.

Le sulfate se reconnaît par un sel de baryte soluble.

Le chlorure en précipitant par l'azotate d'argent et vérifiant si le précipité est ou n'est pas complètement insoluble dans l'ammoniaque. Plus sûrement, on peut ajouter à la liqueur d'iodure un léger excès d'azotate de palladium qui donne de l'iodure de palladium insoluble. La liqueur

Lieb. **236**-165-1886. — ([272]) Tsentnerschwer. Z. ph. Chem. **39**-217-1901; B. Soc. Ch. **28**-222-1902. — ([275]) Béry. B. Soc. Ch. 25-499-1900. — ([274]) Emmet. Am. J. Sc. **18**-58-1850. — ([275]) Harms. An. Chem. Pharm. Lieb. **91**-371-1854. — ([276]) Schiff et Sestini. An. Chem.

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

filtrée, réunie aux eaux de lavage du précipité, est essayée par l'azotate d'argent.

L'iodate se reconnaît en traitant par un acide (chlorhydrique, sulfurique étendu, acétique), par la coloration brune que prend la liqueur, parce qu'il se forme des acides iodhydrique et iodique qui réagissent pour donner de l'iode libre. L'emploi de l'eau amidonnée donne encore ici plus de sensibilité.

La recherche des bromures se fait en ajoutant de l'eau de chlore en excès à la dissolution de l'iodure de potassium. L'iode est déplacé le premier, puis le brome. En agitant dans un tube le mélange avec de l'éther, on remarque, s'il y a du brome, une coloration rouge orangé de la couche éthérée.

Les nitrates se reconnaissent en éliminant d'abord l'iode à l'état d'iodure cuivreux Cu^2I^2 au moyen du sulfate de cuivre et de l'anhydride sulfureux; puis on filtre et on fait l'essai ordinaire dans la liqueur au moyen du sulfate de fer sulfurique.

Enfin, l'iodure de potassium peut retenir quelques traces de sels de plomb dues aux appareils employés. On les reconnaît au moyen de l'hydrogène sulfuré en dissolution étendue ([253]).

Caractères analytiques. — Comme tous les iodures solubles, ce sel donne avec l'azotate d'argent un précipité franchement jaune, absolument insoluble dans l'ammoniaque, et avec l'azotate ou le chlorure de palladium un précipité d'iodure de palladium.

L'eau de chlore fournit un précipité ou une coloration d'iode et, en présence d'eau amidonnée, une coloration bleue.

Le potassium y est caractérisé comme dans tous les sels de ce métal. (Voy. p. 37.)

Dosage. — Le *dosage* peut se faire par les pesées soit à l'état d'iodure d'argent, soit à l'état d'iodure de palladium.

Volumétriquement, on peut doser l'iodure de potassium en y ajoutant du perchlorure de fer qui met l'iode en liberté, puis en dosant l'iode au moyen d'une liqueur titrée d'hyposulfite de sodium.

Maroseau a recommandé une méthode basée sur les réactions suivantes :

$$4\,KI + HgCl^2 = HgI^2.2\,KI + 2\,KCl,$$

puis, en présence d'un excès de bichlorure de mercure, l'iodure double soluble se détruit et laisse déposer de l'iodure mercurique rouge :

$$HgCl^2 + HgI^2.2\,KI = 2\,HgI^2 + 2\,KCl.$$

Le titrage se fait au moyen d'une liqueur de bichlorure de mercure.

Applications. — L'iodure de potassium sert à préparer, par double décomposition, divers iodures métalliques, tels que ceux de plomb et de mercure. Il est très employé en thérapeutique, notamment pour le traitement des affections scrofuleuses et syphilitiques.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

DI-IODURE ET TRI-IODURE DE POTASSIUM KI^2 et KI^3.

L'iode se dissout en grande quantité dans une dissolution alcoolique ou aqueuse d'iodure de potassium.

Plus la dissolution est concentrée, plus l'iode y est soluble et plus il s'y dissout rapidement ([277]). L'addition d'iode a pour effet d'*élever* le point de congélation ([278]).

Une dissolution contenant 50 parties d'iodure pour 100 d'eau peut ainsi prendre 76,5 parties d'iode, ce qui correspond à 2 atomes d'iode pour 1 molécule d'iodure, c'est-à-dire à la formule KI^3.

Ces liqueurs sont presque noires, mais d'un rouge foncé par transparence, et ont un éclat un peu métallique par réflexion. Elles perdent lentement de l'iode à l'air, même à froid, et plus rapidement à chaud.

Une dissolution à 50 parties d'iodure et 76,5 d'iode pour 100 d'eau peut être étendue de 75 parties d'eau sans paraître se décomposer, mais si l'on en ajoute davantage, il se précipite un tiers de l'iode total sous forme de paillettes, et le produit qui reste dissous a la composition KI^2.

D'autres faits paraissent plaider en faveur de l'existence d'un di-iodure ([279]). Cependant, ce di-iodure KI^2 n'a jamais été isolé à l'état solide.

Il en est autrement du tri-iodure KI^3 que l'on peut obtenir cristallisé en faisant évaporer en présence de l'acide sulfurique une dissolution aqueuse ou alcoolique concentrée d'iodure KI saturée d'iode. Il se sépare des prismes brillants ayant l'aspect et la couleur de l'iode et dont l'analyse correspond bien à KI^3. On peut d'ailleurs les faire cristalliser une seconde fois par dissolution dans l'alcool. Ils sont très déliquescents, fondent à 45°, et ont une densité de 3,498 ([280]), très différente de ce que serait la moyenne des densités de l'iode et de l'iodure KI (4,010).

La chaleur de formation de ce composé, à partir de l'iodure KI et de l'iode (I^2) solide est presque nulle ([219]).

D'après Jakovkin ([281]) et Dawson ([282]), cette combinaison KI^3 doit être considérée comme le sel normal de potassium d'un acide HI^3 dont l'acidité serait comparable à celle de l'acide iodhydrique et qui serait analogue à l'acide azothydrique : $\begin{matrix} I \\ \| \\ I \end{matrix} \!\!> I - H$ ([283]).

C'est aussi la conclusion des recherches faites sur le point de congélation et la conductibilité électrique des dissolutions des combinaisons trihalogénées que forment d'autres métaux alcalins ([284]). Ces corps seraient plutôt des sels d'un acide spécial à 3 atomes d'halogène que des

Pharm. Lieb. **228**-72-1885. — ([277]) Dossios et Weith. Jahresb. 220-1869. — ([278]) Osaka. Z. ph. Chem. **38**-743-1901 ; B. Soc. Ch. **28**-216-1902. — ([279]) Guyard. B. Soc. Ch. **31**-297-1879. — ([280]) Johnson. Chem. N. **34**-222-1876 ; B. Soc. Ch. **28**-163-1877. — ([281]) Jakovkin. Z. Ph. Chem. **13**-539-1894. — ([282]) Dawson. J. Chem. Soc. **16**-215-1863 ; **79**-238-1901 ; **81**-524-1902 ; B. Soc. Ch. **26**-243-1901 ; **28**-880-1902. — ([283]) Schmidt. Z. anorg. Chem. **9**-431-1895. — ([284]) Sullivan. Z. Ph. Chem. **28**-523-1899. — ([285]) Dawson et Gawler. J.

[R DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

combinaisons d'addition du sel haloïde avec une molécule d'halogène.

Dans le nitrobenzène, le polyiodure aurait pour formule KI^9 ([278] et [285]).

Chloro-iodure de potassium $KICl^4$ ou $KCl + ICl^3$.

La même question peut se poser ici pour ce composé que l'on considère ordinairement comme une combinaison d'addition de chlorure KCl et de trichlorure d'iode.

En fait, on l'obtient soit en ajoutant à du chlorure de potassium en dissolution aqueuse chaude du trichlorure d'iode ICl^3, soit en y ajoutant de l'iode et faisant passer un courant de chlore.

On peut aussi le préparer en saturant de chlore une dissolution chaude d'iodure de potassium en présence d'une trace d'acide chlorhydrique, ce qui revient à la réaction précédente.

Enfin, on le prépare le plus facilement en faisant dissoudre une partie d'iodate de potassium, entre 40 et 50°, dans 8 parties d'acide chlorhydrique de densité 1,176. Il se forme d'abord du chlorure d'iode et du chlorure de potassium qui réagissent comme plus haut. Finalement on a :

$$KIO^3 + 6HCl = 3H^2O + KCl.ICl^3 + Cl^2.$$

Par refroidissement lent, on obtient des cristaux brillants, d'un jaune d'or, d'une odeur de chlorure d'iode et qui tachent la peau en jaune ([283] et [287]).

Combinaisons du potassium avec l'oxygène. — L'oxygène s'unit au potassium pour donner un oxyde normal K^2O, et aussi des sous-oxyde et peroxydes.

La nature de ces sous-oxyde et peroxydes n'est pas certaine. On a proposé pour la formule du sous-oxyde : K^4O, et pour les peroxydes K^2O^2 et K^2O^4; en outre, l'oxyde K^2O donne un hydrate normal KOH qui est la potasse caustique ordinaire.

Sous-oxyde de potassium (?). — Les premières observations sur ce composé ont été faites par Davy, puis par Gay-Lussac et Thénard.

Lorsque l'on abandonne dans des flacons, pleins d'air et imparfaitement bouchés, des plaques de potassium fraîchement coupées et présentant une large surface, elles se recouvrent d'une substance grise. On observe un phénomène analogue lorsque l'on chauffe doucement du potassium dans une atmosphère limitée, qui ne contient que peu d'oxygène, ou bien dans un courant d'air atmosphérique, en partie désoxydé. On peut aussi chauffer du potassium avec de la potasse, ou bien du potassium seul dans un tube de verre dont la silice et la potasse entrent en réaction.

Ce sous-oxyde est un corps gris bleu, amorphe, sans éclat métallique, cassant, qui s'enflamme dans l'air ou dans l'oxygène en donnant un mélange de protoxyde et de peroxyde ([46]).

Chem. Soc. **81**-524-1902; B. Soc. Ch. **28**-880-1902. — ([286]) Filhol. J. Pharm. **25**-455 et

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Au rouge blanc, dans le vide, ce corps, chauffé dans une nacelle de fer ou de platine, fournit du potassium et du protoxyde.

L'eau le décompose à froid en donnant une dissolution de potasse, tandis que l'hydrogène se dégage sans s'enflammer.

D'après un travail plus récent de S. Lupton ([288]), il se produit en effet un oxyde lorsqu'on fait agir une petite quantité d'air sur le métal chauffé à 65°. Le mieux est de chauffer d'abord dans un courant d'hydrogène, puis de remplacer peu à peu l'hydrogène par de l'air. La couleur de ce corps est bleue, mais sa formule serait K^8O^5 ou K^4O^5, oxydes que l'on pourrait considérer comme des combinaisons de protoxyde et de bioxyde; ils contiennent tous les deux plus d'oxygène que le protoxyde K^2O; ils sont, en outre, mélangés toujours d'une certaine quantité de peroxyde K^2O^2.

En remplaçant l'air par le protoxyde d'azote, Lupton a obtenu des composés K^8O^5, K^6O^4 ou K^5O^2, K^4O^5, c'est-à-dire toujours des oxydes, bleus comme les corps décrits précédemment, mais plus oxydés que le protoxyde. En aucun cas, il n'a observé la formation d'un sous-oxyde K^4O, dont l'existence est par conséquent douteuse.

PROTOXYDE DU POTASSIUM $K^2O = 94{,}50$ (K : 83,03; O : 16,97)

Cet oxyde s'obtient difficilement à l'état de pureté. Lorsque l'on chauffe ([289 à 292]) du potassium dans l'oxygène, il se forme non seulement du protoxyde, mais du peroxyde K^2O^4 et peut-être les divers oxydes signalés par Lupton. En présence d'un excès d'oxygène tout finit par se transformer en peroxyde K^2O^4; il faut opérer dans une nacelle d'argent. Enfin, en chauffant au rouge pendant longtemps ce peroxyde K^2O^4, il cède les trois quarts de son oxygène et se transforme en K^2O. C'est le meilleur procédé pour obtenir ce composé (Davy).

Cependant, d'après Békétoff ([293]), la réduction du peroxyde K^2O^4 ne se produit qu'en le chauffant avec du potassium et de l'argent métallique en poudre, au creuset d'argent. L'oxyde formé contient alors de l'argent mélangé.

Davy avait indiqué que ce corps s'obtenait en faisant réagir 1 atome de potassium et une molécule de potasse KOH, ou bien en traitant 2 atomes de potassium par une seule molécule d'eau, mais il est douteux que ces réactions se produisent, la seconde ne paraissant pas praticable et la première étant endothermique. D'ailleurs, Békétoff a montré qu'en fait on observe la réaction inverse :

$$K^2O + H = KOH + K,$$

aussi bien pour le potassium que pour le sodium, contrairement à une observation publiée par Dumas.

506-1839. — ([287]) Handbuch anorg. Chem. Gmelin-Kraut. (2)-1-82-1886. — ([288]) S. Lupton. Chem. N. 34-205-1876; B. Soc. Ch. 28-162-1877. — ([289]) Muller. J. prakt. Chem. 67-172-1856. — ([290]) Vogel. Chem, Centr. Bl. 418-1873. — ([291]) Sérullas. An. Ch. Ph. (2)-34-192-1827. — ([292]) Handbuch anorg. Chem. Gmelin-Kraut. 2-1-8-1886. — ([293]) Bekétoff. B.

[R DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Enfin, on a proposé d'obtenir le protoxyde en calcinant à une température très élevée l'azotate de potassium, mais il est difficile de chasser les dernières traces d'azotite, et aussi d'éviter la suroxydation du protoxyde.

Il résulte de ce qui précède que les propriétés physiques et chimiques du protoxyde de potassium sont assez mal connues, beaucoup d'auteurs ayant opéré sur un oxyde impur.

C'est un corps solide, grisâtre, cassant, de cassure concoïdale, plus dur que la potasse, d'une saveur brûlante. Densité : 2,656 environ (Karsten).

Il fond au rouge en un liquide huileux, et se volatilise au rouge vif en donnant des vapeurs blanches.

Il est décomposé (Dumas) par le phosphore, le soufre, le chlore et l'iode. Le chlore et l'iode donnent du chlorure ou de l'iodure de potassium et de l'oxygène, le soufre, du sulfure et du sulfate, le phosphore, du phosphuré et du phosphate. Le charbon le réduit au rouge blanc.

Après fusion, il peut être électrolysé.

Il se dissout dans l'eau et est très déliquescent. Il se change, par hydratation, en potasse caustique.

La chaleur de formation de cet oxyde peut se déduire de la mesure faite par Békétoff ([294]) de la chaleur de dissolution. Malheureusement, l'expérience n'a pu être faite qu'avec un échantillon ne contenant que 31 pour 100 d'oxyde K^2O, de sorte que le résultat obtenu laisse quelques doutes. Békétoff a obtenu ainsi : $+67^{Cal},40$ pour K^2O dissous dans un grand excès d'eau.

D'autre part, Joannis ([295]) a obtenu, pour la dissolution du potassium dans un excès d'eau : $+90^{Cal},48$ pour K^2.

On en déduit :

$$K^2 \text{ sol.} + O \text{ gaz} = K^2O \text{ sol.} = +90,48 + 69,00 - 67,40 = +92^{Cal},08,$$

nombre qui mesure l'affinité du potassium pour l'oxygène.

C'est une valeur supérieure à celle que donne le sodium, mais inférieure à la chaleur d'oxydation du rubidium et du cœsium, comme le montre le tableau suivant :

$$O \text{ gaz} + \begin{cases} Na^2 \text{ sol.} + 89,96\ ([296]) \\ K^2 \text{ sol.} + 92.08 \\ Rb^2 \text{ sol.} + 94,90\ ([297]) \\ Cs^2 \text{ sol.} + 99,98\ ([297]) \end{cases}$$

La chaleur d'oxydation augmente, en réalité, avec le poids atomique du métal, contrairement à une règle proposée par Békétoff.

Enfin, la chaleur de dissolution de la potasse KOH dans l'eau étant $+12^{Cal},46$ (Berthelot), on en déduit, au moyen des nombres précédents :

$$K^2O \text{ sol.} + H^2O \text{ liq} = 2\,KOH \text{ sol.} + 42^{Cal},48.$$

Soc. Ch. **37**-491-1882. — ([294]) Békétoff. B. Acad. Imp. Sc. Saint-Pétersbourg **32**-186-1888. — ([295]) Joannis. An. Ch. Ph. (6)-**12**-376-1887. — ([296]) De Forcrand. C. R. **128**-1452-1890. — ([297]) Békétoff. Mém. Acad. Pétersb. **13**-69 et 262-1889-1893. — ([298]) Liebig. An.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

POTASSE CAUSTIQUE KOH = 56,16 (K : 69,71 ; O : 28,48 ; H : 1,80)

Historique. — Après avoir été pendant longtemps regardée comme un corps simple indécomposable, la potasse caustique fut, à la suite des expériences de Davy, considérée comme un oxyde métallique. Mais bientôt Darcet, puis Berthollet, Gay-Lussac et Thénard, et Davy lui-même, reconnurent que c'était un oxyde métallique hydraté.

Préparation. — La potasse s'obtient industriellement soit par une méthode ancienne indiquée primitivement par Liebig [298], et qui consiste à traiter, en dissolution étendue, le carbonate de potassium par la chaux hydratée, soit par un procédé récent, l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de potassium.

Il existe, en outre, un certain nombre de méthodes qui permettent d'obtenir la potasse pure, notamment en précipitant par la baryte dissoute une solution de sulfate de potassium pur.

1° Par le carbonate de potassium et la chaux éteinte. — Ces deux corps réagissent de la manière suivante :

$$CO^3K^2 \text{ diss.} + Ca(OH)^2 \text{ sol.} = CO^3Ca \text{ sol.} + 2KOH \text{ diss.}$$

Le phénomène est en réalité très faiblement exothermique en liqueur étendue ($282{,}6 + 228{,}8 - (279{,}4 + 229{,}1) = 2^{Cal},3$). Cette différence deviendrait nulle et même négative si les dissolutions étaient concentrées, parce que, tandis que la chaleur de dissolution du carbonate de potassium est faible ($+ 6^{Cal},54$), et ne varie pas beaucoup avec la dilution, celle de la potasse est presque double ($+ 12^{Cal},46$) et devient bien moindre en présence d'une petite quantité d'eau.

Suivant les indications de détail données par Watson et par Mohr [299-300], on opère de la manière suivante :

On dissout une partie de carbonate de potassium dans 10 à 12 parties d'eau, et l'on porte à l'ébullition dans une chaudière en fonte. On ajoute alors un lait de chaux, formé en délayant de la chaux dans de l'eau chaude, par petites portions, de manière à ne pas interrompre l'ébullition, ce qui a pour but de maintenir à la surface de la liqueur une atmosphère de vapeur d'eau qui la préserve de l'anhydride carbonique aérien. On continue ainsi jusqu'à ce que quelques gouttes du liquide décantées avec une pipette et filtrées dans un verre ne donnent plus d'effervescence avec l'acide chlorhydrique.

A ce moment, on éteint le feu, on couvre la chaudière pour que la liqueur ne se carbonate pas, puis on laisse la solution se clarifier pendant quelques heures. On décante le liquide clair, on lave le résidu à l'eau bouillante et l'on décante une seconde fois. Tout le liquide est réuni dans un vase de cuivre, de fer, ou mieux d'argent, et l'on fait bouillir rapidement.

Ph. Chem. Pogg. **24**-565-1832. — [299] Watson. Ph. Mag. **3**-314-1833. — [300] Mohr. An.

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Lorsque la liqueur est réduite à un petit volume et commence à s'épaissir, on la verse dans une plus petite capsule d'argent, et l'on continue à chauffer, pour chasser l'eau, à l'ébullition. A la fin, il faut porter la température au rouge sombre.

La potasse fondue forme un liquide huileux à la surface duquel flottent toujours quelques écumes de carbonate de potasse non fondu (point de fusion 1150°) que l'on enlève avec une spatule d'argent.

Lorsqu'il commence à se dégager des vapeurs blanchâtres, on coule le liquide sur une plaque de cuivre ou dans une lingotière. Dès que les plaques ou les baguettes sont solidifiées, on les concasse ou bien on les détache pour les enfermer dans des flacons bien bouchés.

C'est la *potasse à la chaux.*

Si les matières premières (carbonate de potasse et chaux) étaient pures, cette méthode donnerait de la potasse pure. Mais le carbonate employé industriellement contient toujours des chlorures, des sulfures, des sulfates, des phosphates, de la silice et de l'alumine, impuretés que l'on retrouve dans la potasse caustique *à la chaux.* On y constate presque toujours aussi un peu de chaux provenant de l'imperfection de la décantation, et aussi un peu de carbonate de potasse, soit parce que la réaction a été incomplète, soit parce que la potasse s'est carbonatée à l'air.

On peut la purifier en mettant à profit ce fait que la potasse est soluble dans l'alcool ([301]), tandis que les impuretés signalées plus haut y sont insolubles. On concasse la potasse à la chaux en petits fragments que l'on introduit dans un grand flacon, et l'on achève de le remplir avec de l'alcool concentré (à 95°). On agite fréquemment, puis on chauffe un peu au bain-marie pour activer la dissolution. Il se forme peu à peu deux couches superposées : l'une, aqueuse, très dense, contient le carbonate de potasse ; l'autre, alcoolique, ne dissout que la potasse pure. L'eau de la couche aqueuse provient de l'alcool aqueux employé; la couche alcoolique est presque anhydre. Au fond du liquide inférieur se trouve un dépôt cristallin formé surtout de chlorures et de sulfates.

On décante, au moyen d'un siphon, la liqueur alcoolique dans une cornue de verre et on la concentre par distillation. Lorsque le volume est réduit à 1/3 du volume primitif, on verse le liquide dans une capsule d'argent et l'on continue l'évaporation aussi rapidement que possible pour éviter l'action de l'anhydride carbonique de l'air sur la potasse.

Pendant cette dernière opération, la solution alcoolique s'est colorée en brun, l'alcool s'étant oxydé en partie en présence de l'eau et de la potasse, et les composés organiques formés s'étant détruits peu à peu. A la fin, lorsqu'on porte au rouge sombre pour faire fondre la potasse, elle se décolore, mais alors le carbone provenant de ses composés bruns se change en anhydride carbonique qui forme toujours un peu de carbonate de potasse.

Pharm. **23**-358-1857. — ([301]) Berthollet. An. Crell. **2**-211-1786. — ([302]) Murmann. Z. anal.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

On termine en coulant la potasse fondue sur une lame d'argent et l'on enferme rapidement dans des flacons bien bouchés les plaques de potasse. C'est la *potasse à l'alcool*. Elle ne contient plus ni chlorures, ni sulfates, ni phosphates, ni silice, ni alumine, mais de petites quantités de carbonate. Si l'on désirait une dissolution de cette potasse tout à fait privée de carbonate, il suffirait de la dissoudre dans l'eau et d'y ajouter un peu de chaux pure qui donnerait un précipité de carbonate de chaux. Les traces de métaux lourds (plomb, cuivre, fer) peuvent être éliminées par l'hydrogène sulfuré ([302]).

On peut d'ailleurs simplifier notablement les opérations précédentes, en ajoutant un lait de chaux à une dissolution *froide* et *étendue* de carbonate de potasse, et agitant de temps en temps pendant vingt-quatre heures. Par exemple, on prendra, pour une partie de carbonate de potasse pur et une partie d'hydrate de chaux $Ca(OH)^2$ pur, 12 parties d'eau.

2° Par l'électrolyse du chlorure de potassium. — On sait depuis plus d'un siècle ([303]) que les chlorures alcalins dissous dans l'eau sont décomposés par le courant électrique, et que la soude ou la potasse caustiques se forment au pôle négatif; d'autre part, Davy avait indiqué que l'électrolyse du sulfate de potasse dissous donne de la potasse caustique à la cathode et de l'acide sulfurique à l'anode.

Mais, pendant longtemps, ces faits n'ont donné lieu qu'à de curieuses expériences de laboratoire.

En 1851 et 1853, plusieurs brevets ([304 à 306]) ont été pris pour la préparation des alcalis caustiques par électrolyse, mais G. Lunge pensait encore en 1880 que de pareilles méthodes étaient sans avenir ([307-308]).

Cependant, à partir du moment où l'on apprit à utiliser les chutes d'eau comme agents économiques de production de l'électricité, dès 1890, on chercha à faire entrer de pareils procédés dans la pratique industrielle. La première usine où ces procédés ont été essayés est celle de Griesheim, dans la région de Stassfurt, et aujourd'hui leur étude est le plus important chapitre de l'histoire de la fabrication de la soude, de la potasse, du chlore, des hypochlorites et des chlorates. L'étude de ces méthodes fait l'objet d'un article spécial. (Voy. plus loin, *Industrie de la soude*.)

3° Par le sulfate de potassium et la baryte. — Les méthodes précédentes donnent industriellement un produit qui n'est jamais pur. Lorsqu'on désire une petite quantité de potasse exempte de carbonates, chlorures, sulfates, phosphates, etc., on a recours à la réaction de la baryte sur le sulfate de potassium. Ce sel peut, en effet, être obtenu tout à fait pur, et il en est de même de l'hydrate de baryte.

Chem. **36**-379-1897; B. Soc. Ch. **18**-1249-1897. — ([303]) Lunge et P. Kienlen. Fabrication électrolytique de la soude 1-1898. — ([304]) Crooke. Brevet anglais, 3 mai 1851. — ([305]) E. Watt. Brevet anglais, 25 septembre 1851. — ([306]) Stanley. Brevet anglais, 5 avril 1853. — ([307]) C. Lunge. Traité de la fabrication de la soude **2**-523-1880. — ([308]) Hurter. Monit.

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

On prend une dissolution chaude et concentrée de baryte (16 parties d'hydrate), et l'on y ajoute 9 parties de sulfate de potasse, en dissolution concentrée, ou mieux solide et finement pulvérisée. Il se précipite du sulfate de baryum et la liqueur filtrée ou décantée contient de la potasse pure ([309]). On termine en évaporant ce liquide dans une capsule d'argent par une ébullition rapide et coulant la potasse fondue sur une plaque d'argent. On a ainsi la *potasse pure du sulfate*.

Cette potasse pure peut retenir soit un peu de sulfate de potassium, soit un peu de baryte; ordinairement on laisse plutôt un petit excès de baryte que l'on précipite ensuite dans la liqueur par l'anhydride carbonique de l'air. Il vaudrait mieux doser exactement la baryte et ajouter à la liqueur la quantité strictement équivalente de carbonate de potassium, et filtrer. L'industrie emploie quelquefois ce procédé ([310–311]).

On peut considérer comme de simples modifications de cette méthode celle qui consiste à précipiter le sulfate de potassium par la chaux ([312]) sous pression.

Formation. — La potasse se forme par la réaction du potassium ou de l'oxyde anhydre K^2O sur l'eau. Ces réactions ont lieu à froid. Le carbonate de potassium est décomposé par la vapeur d'eau surchauffée ([313]).

Le sesquioxyde de fer chauffé au rouge avec le carbonate de potassium donne du ferrate de potassium qui se décompose ensuite par l'eau en donnant de la potasse et de l'hydrate de sesquioxyde de fer ([314 à 316]). On peut aussi traiter le ferrate pur du monosulfure de potassium qui précipite un sulfure double et laisse la potasse dissoute.

Wœhler ([317]) propose de traiter le nitrate de potassium par le cuivre. On peut d'ailleurs remplacer le cuivre par le fer ([318–319]). Toutefois, dans l'oxyde obtenu par ces méthodes, il resterait toujours un peu de nitrate ou de nitrite de potassium.

Schulze ([320]) décompose le nitrate par le sesquioxyde de fer provenant de la calcination de l'oxalate ferreux; on fait cette réaction au rouge dans un courant d'hydrogène.

Lake ([321]) propose de décomposer le chlorure de potassium dissous par l'oxyde de plomb qui se change en oxychlorure.

Enfin, on peut réduire le sulfate de potassium par le gaz d'éclairage, au rouge, et traiter le sulfure de potassium obtenu par un oxyde métallique tel que l'oxyde de zinc ([322–325]).

scientif. 416-1889. — ([309]) Schuber. J. prakt. Chem. **26**-117-1842. — ([310]) Hunter-London J. of Arts. 222-1866. — ([311]) Espenscheid. Chem. Centr. Bl. **1**-816-1891. — ([312]) Hand. buch anorg. Chem. Dammer. **2**-10-1894. — ([313]) Juroi. Ber. Chem. Gesell. **9**-201-1876. — ([314]) Löwig. Ber. Chem. Gesell. **16**-243-1883. — ([315]) Mond et Hewitt. Chem. Centr. Bl. 701-1888. — ([316]) Ellershausen. Chem. Centr. Bl. **1**-1047; **2**-399-1891. — ([317]) Wœhler. An. Chem. Pharm. Lieb. **87**-375-1855. — ([318]) Pollacci. Ber. Chem. Gesell. **5**-1054-1872. — ([319]) Geuther. An. Chem. Pharm. Lieb. **97**-225-1856. — ([320]) Schulze. Chem. Centr. Bl. 5-1861. — ([321]) Lake. Ber. Chem. Gesell. **3**-41-1870. — ([322]) Wurtz. Jahresb. 357-1852. — ([325]) Lalande. Chem. Centr. Bl. 200-1888. — ([324]) Deville. C. R. **45**-857-1857. — ([325]) G. Rous-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Propriétés physiques. — La potasse pure est solide, translucide, ou d'un blanc laiteux, dure, cassante, fibreuse. Les cylindres obtenus dans les lingotières présentent dans leur cassure une structure rayonnée. Elle est grasse au toucher et très avide d'eau et d'anhydride carbonique.

Sa densité est 2,1 environ (Dalton), 2,044 (Filhol).

Au rouge sombre, elle fond en un liquide transparent et huileux en dégageant des vapeurs blanches d'hydrate en présence de l'air humide. Elle bout au rouge vif, mais en se décomposant en potassium, oxygène et hydrogène ([324]). Il est impossible, par la chaleur, d'obtenir l'oxyde anhydre K^2O.

Soumise à l'action d'un courant d'induction dans le vide, la potasse montre une faible fluorescence bleue ([325]). Le courant électrique à froid en isole le potassium (Davy). Avec la potasse fondue, on obtient au pôle négatif une lumière vive due à la combustion du potassium; si l'électrode positive est en platine, en argent ou en cuivre, ce métal se dissout et reparaît à l'autre pôle ([326]).

La potasse est très déliquescente à l'air humide, et peut absorber plus de la moitié de son poids d'eau : 56 parties pour 100 de potasse de 16° à 20° (Mulder). 100 p. d'eau dissolvent 107 p. de potasse ([327]) et la solution saturée à 15° a pour densité 1,5355. Elle se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur; 1 partie de potasse pour 0,5 d'eau (Lowitz), pour 0,45 d'eau (Bineau) ([328]). Il se dégage toujours pendant cette dissolution des bulles gazeuses dues à ce que les gaz de l'air sont moins solubles dans la lessive de potasse que dans l'eau, et aussi à l'élévation de température et souvent à la présence des traces de peroxyde qui dégagent de l'oxygène ([325]).

La dissolution concentrée est visqueuse et d'une saveur brûlante. Elle dissout les corps gras en les saponifiant et détruit les matières organiques.

Elle bleuit la teinture de tournesol rougie par les acides, rougit la teinture de Pernambouc, verdit le sirop de violettes et fait passer la teinture de curcuma au brun rouge ([329]).

Les dissolutions concentrées étendues d'eau éprouvent une contraction de volume qui est de 4,5 volumes pour 100 volumes d'une solution à 22° Baumé (D = 1,175) et 100 volumes d'eau ([330]).

Dalton ([331]) a mesuré les densités et les points d'ébullition des dissolutions de diverses concentrations.

On doit à Tünnermann ([332]), H. Schiff ([333]), et Gerlach ([239]), d'autres déterminations de densités.

SEAU. Enc. Chim. de Fremy. Potassium 26-1887. — ([326]) BOURGOIN. B. Soc. Ch. (2)-**12**-435-1869. — ([327]) FERCHAND. Z. anorg. Ch. **30**-130-1902; B. Soc. Ch. **28**-881-1902. — ([328]) BINEAU. C. R. **41**-509-1855. — ([329]) HARTING. J. prakt. Chem. **22**-49-1841. — ([330]) PAYEN. An. Ch. Ph. (2)-**50**-305-1832. — ([331]) DALTON. Handbuch anorg. Chem. GMELIN-KRAUT. **2**-13-1886. — ([332]) TUNNERMANN. N. J. pharm. Tromsdorff. **18**-24-1829; Handbuch anorg. Chem. GMELIN-KRAUT. **2**-14-1886. — ([333]) SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. **107**-300-1858. — ([334]) MAC GREGOR. Chem. N. **62**-252-1890. — ([335]) PICKERING. Ph. Mag. (5)-**37**-368-1894.

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Les tables de Pickering ([555]) donnent les densités à $+15^{0}$ pour différentes concentrations.

De 0 à 5 pour 100 de KOH la densité de la dissolution D_t est donnée par la formule : $D_t = d_t + 0{,}0095717\,p$; d_t étant la densité de l'eau à la même température et p le nombre de grammes de KOH contenus dans 100 grammes de liqueur ([556]).

La dilatation (entre $+15^{0}$ et $+100^{0}$) d'une dissolution de potasse, dont la densité est 1,2738 à 0^{0}, est donnée ([556]) par :

$$V = 1 + 0{,}000415\,t + 0{,}000000577\,t^{2}.$$

Hummerl ([557]) a donné le tableau des chaleurs spécifiques de différentes dissolutions de potasse.

La formule suivante représente le phénomène :

$$C = 18\,n - 28{,}08 + \frac{421{,}11}{n} - \frac{1027{,}74}{n^{2}},$$

n étant le nombre de molécules d'eau pour une de potasse.

La potasse se dissout aussi dans l'alcool absolu et cette liqueur est souvent employée dans les réactions de chimie organique, mais sa solubilité n'a pas été déterminée. La dissolution est ordinairement colorée en brun par suite de la formation d'une petite quantité de résine d'aldéhyde.

La potasse KOH s'unit à l'eau pour former plusieurs hydrates dont quelques-uns sont cristallisés.

On obtient l'hydrate $KOH + 2H^{2}O$ en dissolvant la potasse solide dans très peu d'eau et laissant refroidir la liqueur qui s'échauffe beaucoup ou bien en refroidissant rapidement une dissolution concentrée ([558]).

Il forme des cristaux transparents qui ont la forme de rhomboèdres aigus fondant à $+35^{0},5$ ([554]) et dont la densité est 1,987 ([559]). Abandonnés dans le vide sur de l'acide sulfurique, ils perdent une molécule d'eau en devenant opaques, et donnent un hydrate $KOH + H^{2}O$.

Göttig ([560]) a décrit trois hydrates différents :

L'hydrate $2KOH + 9H^{2}O$ ou $KOH + 4{,}5H^{2}O$ se sépare à la température *ordinaire* lorsqu'on fait évaporer lentement une dissolution concentrée.

L'hydrate $2KOH + 5H^{2}O$ ou $KOH + 2{,}5H^{2}O$ se dépose en fines aiguilles feutrées, par évaporation d'une dissolution moyennement concentrée.

L'hydrate $2KOH + H^{2}O$ ou $KOH + 1/2\,H^{2}O$ se prépare par dessiccation des précédents.

Ils fondent respectivement vers $+40^{0}$, $+50^{0}$ et $+100^{0}$.

Le premier perd trois molécules d'eau et devient : $2KOH + 6H^{2}O$ ou $KOH + 3H^{2}O$, et le second 1,5 molécule d'eau et devient : $2KOH + 3{,}5H^{2}O$ lorsqu'on les abandonne sous une cloche en présence d'acide sulfurique concentré.

— ([556]) Frankenheim. Jahresb. 69-1847. — ([557]) Hummerl. C. R. **90**-694-1880. — ([558]) Schöne. An. Ph. Chem. Pogg. **131**-147-1867. — ([559]) Gerlach. Chem. Centr. Bl. 786-1886. — ([560]) Göt-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Pickering ([341]) a obtenu un hydrate $KOH + H^2O$, fondant à 145° et aussi $KOH + 4H^2O$, fondant à + 32°,7.

Maumené ([342]) a contesté l'existence de la plupart de ces hydrates, et même de KOH, et a proposé d'admettre d'autres formules qui ne sont généralement pas adoptées.

Belohoubeck ([343]) a préparé aussi, soit par évaporation de dissolutions aqueuses ou alcooliques, soit par refroidissement de la potasse fondue plus ou moins aqueuse, plus de vingt combinaisons cristallisées différentes.

La potasse solide KOH n'absorbe pas le gaz ammoniac, mais ses divers hydrates solides et ses dissolutions aqueuses l'absorbent. Cependant, lorsque la dissolution contient au moins 15 molécules d'eau pour 1 de potasse, la solubilité est moindre que dans l'eau pure et la diminution de la solubilité devient, à partir de cette dilution, proportionnelle à la quantité d'eau ajoutée (Raoult) ([344]).

Les dissolutions aqueuses concentrées de potasse se congèlent à une température bien inférieure à 0° (Guyton de Morveau). D'après Rüdorff ([345]), l'abaissement du point de congélation de l'eau, pour 1 gr. de potasse hydratée $KOH + 2H^2O$ dissous dans 100 gr. d'eau est de 0°,594 ou 0^{gr},399. En admettant que cet hydrate existe réellement dans ces dissolutions, ses expériences montrent que l'abaissement du point de congélation est proportionnel à la quantité de cet hydrate dissous. Ces conclusions ont été confirmées par les expériences de de Coppet et de Errera ([346-347]) sur le même sujet, par celles faites par Wullner sur les tensions de vapeurs des dissolutions aqueuses de potasse et par les recherches thermochimiques de Berthelot.

Il en résulterait que les dissolutions de potasse contiennent réellement, non pas KOH, mais $KOH + 2H^2O$, et peut-être aussi les hydrates $KOH + H^2O$ et $KOH + 6H^2O$.

On considère aussi comme une confirmation de ces vues le fait que certaines réactions *se renversent* à partir d'une certaine concentration, et conformément d'ailleurs aux données thermiques. Aussi l'oxyde d'argent, en présence d'une dissolution étendue de chlorure de potassium, donne de la potasse dissoute et du chlorure d'argent insoluble, mais le chlorure d'argent chauffé avec une dissolution très concentrée de potasse se transforme en oxyde d'argent tandis qu'il se produit du chlorure de potassium. La concentration qui correspond à $KOH + H^2O$ marque la limite d'équilibre qui existe entre les deux réactions inverses.

D'après Raoult, l'abaissement du point de congélation des solutions aqueuses, pour 1 gr. de potasse KOH dans 100 gr d'eau, est de 0°,630,

[TIG. J. prakt. Chem. (2)-**35**-560-1887 ; B. Soc. Ch. **48**-150-1887. — ([341]) PICKERING. Chem. N. **67**-249-1893. — ([342]) MAUMENÉ C. R. **99**-651-1884 ; B. Soc. Ch. **44**-584-1885. — ([343]) BELOHOUBECK. Chem. Centr. Bl. 750-1882. — ([344]) RAOULT. An. Ch. Ph. (5)-**1**-262-1874. — ([345]) RÜDORFF. An. Ph. Chem. Pogg. **114**-77-1861 ; **116**-55-1862 ; **145**-620-1872. — ([346]) DE COPPET. An. Ch. Ph. (4)-**25**-549-1872. — ([347]) ERRERA. Gazz. Ch. Ital. **18**-225-1888. —

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ce qui donne, pour l'abaissement moléculaire du point de solidification : 55,3.

Données thermiques. — La réaction très vive du potassium sur un excès d'eau : K^2 sol $+ 2H^2O$ liq $+$ Aq $= K^2O$ dissous $+ H^2$, dégage, d'après Thomsen([348]), $+ 96^{Cal},20$.

Cependant Joannis([295]), dans des expériences faites avec beaucoup de soin, a trouvé seulement $+ 90^{Cal},32$, nombre que nous avons adopté.

La dissolution de l'oxyde anhydre K^2O dans un excès d'eau a donné à Thomsen : $+ 68^{Cal},99$, et seulement $+ 67^{Cal},40$ à Bekétoff([295]). La dissolution de la base KOH dans un excès d'eau ($260H^2O$) fournit $+ 15^{Cal},29$ à $+ 17^{0},27$, soit $+ 26^{Cal},58$, pour 2KOH, tandis que Berthelot([349]) a trouvé $+ 12^{Cal},46$ à $+ 11^{0},4$, soit $+ 24^{Cal},92$ pour 2KOH. Il est vrai que, d'après Berthelot, la chaleur de dissolution devient $+ 16^{Cal},8$ à $+ 100^{0}$, pour KOH, ce qui correspond à une augmentation de $0^{Cal},049$ par degré. Mais encore, avec cette correction, la chaleur de dissolution serait seulement de $+ 12^{Cal},75$ pour KOH, soit $+ 25^{Cal},50$ pour 2KOH à $+ 17^{0},27$, au lieu de $+ 13,29$ et $+ 26,58$.

On voit que les trois données de Thomsen : $+ 96,20$, $+ 68,99$ et $+ 13,29$ paraissent trop élevées. Il semble préférable d'adopter :

K^2	sol. $+ 2H^2O$ liq. $+$ Aq	$=K^2O$	dissous $+ H^2g$	$+ 90,52$ (Jo.)
K^2O	sol. $+$ Aq	$=K^2O$	dissous	$+ 67,40$ (Bek.)
2KOH	sol. $+$ Aq	$=K^2O$	dissous	$+ 24,92$ (B.)

d'où l'on déduit :

K	sol. $+ O$ gaz $+ H$ gaz	$=$ KOH sol. $+ 101^{Cal},70.$	dissous	$+ 114^{Cal},16$
K^2	sol. $+ O$ gaz $+ H^2O$ liq	$=2$KOH sol. $+ 134^{Cal},40.$	dissous	$+ 150^{Cal},32$
K^2O	sol. $+ H^2O$ liq	$=2$KOH sol. $+ 42^{Cal},48.$		
K^2O	sol. $+ H^2O$ sol.	$=2$KOH sol. $+ 41^{Cal},05.$		

D'après Berthelot, l'hydrate cristallisé KOH $+ 2H^2O$ se dissout (dans $170\ H^2O_{liq}$) avec une absorption de chaleur presque nulle : $- 0^{Cal},05$, ce qui donne :

KOH sol. $+ 2H^2O$ liq. $=$ KOH, $2H^2O$ sol. $+ 12^{Cal},49$ soit pour $H^2O + 6^{Cal},25$
et KOH sol. $+ 2H^2O$ sol. $=$ KOH, $2H^2O$ sol. $+ 9^{Cal},65$. . . . . $+ 4^{Cal},82$

Quant aux échantillons de potasse pure du commerce, ils contiennent toujours de l'eau en excès par rapport à la formule KOH, probablement à l'état d'hydrates mélangés intermédiaires entre KOH et KOH,$2H^2O$. Déjà Berthelot avait trouvé qu'un échantillon de composition KOH $+ 0,88H^2O$, c'est-à-dire voisin de KOH,H^2O, a une chaleur de dissolution (dans $110H^2O$) de $+ 4,60$, ce qui donne : $+ 7^{Cal},86$ pour l'union de $0,88\ H^2O_{liq}$, ou $+ 8,93$ pour H^2O_{liq}. La seconde molécule d'eau de l'hydrate KOH $+ 2H^2O$ dégagerait donc seulement $+ 12,49 - 8,93$ ou $+ 3^{Cal},56$. Ces nombres : $+ 8,93$ et $+ 3,56$ sont très différents et indiquent déjà certainement qu'il existe au moins un hydrate intermédiaire.

([348]) Thomsen. Thermoch. Untersuch. **3**-234-1883. — ([349]) Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-4-515-1875.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

En dissolvant séparément dans l'eau (150 à 190 H^2O) des hydrates formés par fusion et de composition intermédiaire entre KOH et KOH + $2H^2O$, on a trouvé ([350]) des nombres qui montrent qu'entre les deux composés KOH et KOH, $2H^2O$, il existe deux hydrates intermédiaires KOH + $0,5H^2O$ et KOH + H^2O, combinaisons annoncées d'ailleurs par Göttig et par Pickering.

La chaleur de fixation de $0,5H^2O_{liq}$ sur KOH_{sol} est de + 6,30, soit + $12^{Cal},60$ par molécule. L'addition de la seconde demi-molécule donne + 3,15, soit + $6^{Cal},30$ par molécule. Enfin pour passer de KOH, H^2O à KOH, $2H^2O$ on trouve seulement + $3^{Cal},04$. Ces trois nombres : + 12,60, + 6,30 et + 3,04 diminuent exactement dans le rapport : 4 : 2 : 1.

Pratiquement ces faits montrent que la potasse employée pour absorber l'eau doit être déshydratée soigneusement au rouge de manière à avoir la composition KOH ou sensiblement; les échantillons du commerce (environ KOH + H^2O) sont des déshydratants très insuffisants.

Berthelot ([349]) a donné le tableau des chaleurs de dilution des dissolutions de potasse, vers + 15°. La formule empirique $Q = \frac{25}{n^2}$, n étant le nombre de molécules d'eau primitivement unies à la potasse, exprime assez fidèlement les nombres obtenus jusque vers $n = 11$; au delà il faut y ajouter un terme correctif tel que $-\frac{25}{10n}$; enfin la formule se réduit sensiblement à ce dernier terme depuis $n = 32$.

Propriétés chimiques. — La potasse fondue en présence de l'air absorbe un peu d'oxygène et donne les réactions des peroxydes.

Le fluor réagit à froid sur la potasse solide. Il se produit de l'acide fluorhydrique, un fluorure et il se dégage de l'ozone (Moissan).

Le chlore ne décompose la potasse fondue qu'au rouge vif, en donnant de l'eau et de l'oxygène. A froid il forme avec les dissolutions de potasse des sels de potassium des composés oxygénés du chlore, comme on le verra plus loin. Le brome et l'iode se comportent de la même manière. Le soufre donne, à froid et aux températures basses, avec la potasse dissoute ou solide, du pentasulfure KS^5 et de l'hyposulfite $S^2O^3K^2$. Au rouge, avec la potasse fondue, il se produit du pentasulfure et du sulfate.

Le sélénium donne, de même, un séléniure et un sélénite.

La réaction du phosphore doit se produire dans le même sens, avec formation d'un phosphure de potassium et d'un sel d'un acide oxygéné du phosphore (phosphite, phosphate, hypophosphate); mais ici le phosphure n'est pas stable en présence de l'eau et donne de l'hydrogène phosphoré. C'est la préparation bien connue de ce gaz par l'action du phosphore, sur une dissolution de potasse à l'ébullition.

L'arsenic se comporte à peu près de la même manière, donnant de

— ([350]) De Forcrand. C. R. **133**-157-1901. — ([351]) Bussy. J. Pharm. **8**-266-1822. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

l'hydrogène et un arsénite, ou bien un arséniure et un arsénite, suivant que l'on opère en présence ou en l'absence de l'eau.

Le charbon réduit la potasse au rouge blanc, en donnant de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et du potassium. D'après Bussy([351]), il se fait en même temps des carbures d'hydrogène et du carbonate de potassium.

Le silicium chauffé à 100° avec une dissolution concentrée de potasse fournit du silicate de potassium et de l'hydrogène.

Reychler([352]) a étudié l'action du peroxyde de chlore ClO^2 sur la potasse dissoute.

Le zinc chauffé avec de la potasse solide donne :

$$Zn + 2\,KOH = Zn(OK)^2 + H^2.$$

Il est probable que le platine agit de la même manière.

La potasse est une base puissante, capable de neutraliser aux réactifs colorés les acides les plus forts. Les sels neutres des acides faibles tels que les acides carbonique, borique, ortho-phosphorique, silicique ont une réaction alcaline aux teintures alcalimétriques.

A chaud, elle déplace la plupart des bases salifiées; elle *désagrège* les silicates en formant du silicate de potassium soluble, ainsi que les phosphates et sulfates insolubles. On utilise cette propriété en analyse.

Pour la même raison, la potasse dissoute précipite un grand nombre de sels métalliques dissous, l'oxyde ou l'hydrate de l'oxyde métallique étant déplacé par la potasse; quelques-uns, ceux qui ont une tendance acide (zinc, aluminium, plomb, etc.), sont solubles dans un excès de potasse parce qu'ils forment de véritables sels.

C'est encore en vertu du même principe qu'elle réagit, en dissolution, sur les éthers sels en général, les corps gras en particulier, pour les *saponifier*, et aussi sur les amides et les nitriles.

Dans d'autres cas, elle se fixe sur des corps incomplets : sur l'oxyde de carbone pour le transformer en formiate de potassium, sur le camphre pour donner du campholate de potassium, sur l'isatine pour former de l'isatate, etc.

Enfin, à haute température, elle agit sur la plupart des composés organiques comme un oxydant. Dans le cas où la substance est azotée, il se forme du carbonate et l'hydrogène de la potasse donne de l'ammoniac avec l'azote organique; cette réaction est utilisée pour doser l'azote.

Usages. — Dans les laboratoires, la potasse est employée pour produire les réactions indiquées plus haut : préparation des composés binaires ou de ses sels de potassium, précipitation des oxydes métalliques, etc. Entre les mains des chirurgiens, la *pierre à cautère* (formée par de la potasse fondue avec un peu de chaux) sert à cautériser rapidement les plaies parce qu'elle désorganise rapidement les muqueuses et les tissus. Dans l'industrie, on l'utilise pour la préparation de certains savons.

([352]) Reychler, B. Soc. Ch. **25**-659-1901. — ([354]) Vernon Harcourt, Quart. J. Chem. Soc.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

PEROXYDES DE POTASSIUM K^2O^2 et K^2O^4

L existence même de l'oxyde K^2O^2 est restée longtemps douteuse. D'après Vernon-Harcourt ([354]), ce corps se forme dans les premiers moments lorsque l'on chauffe le potassium dans un courant d'air ou de protoxyde d'azote, sous la forme d'une couche blanchâtre qui recouvre le métal et qui, peu à peu, se transforme en peroxyde jaune K^2O^4. Mais il n'est pas certain que ce ne soit pas un protoxyde.

Lorsqu'on mélange une molécule d'eau oxygénée dissoute et deux molécules de potasse KOH, pour chercher à produire la réaction

$$2KOH + H^2O^2 = K^2O^2 + 2H^2O$$

il se produit bien un dégagement de chaleur de $+6^{Cal},12$ qui indique une oxydation ([355]), mais par évaporation dans le vide à froid il se forme un corps jaune qui est le peroxyde K^2O^4 et de l'hydrate de potasse KOH,H^2O. Schöne ([356]) admet qu'il se produit d'abord un oxyde K^2O^2 qui se transforme ensuite : $3K^2O^2 + 6H^2O = K^2O^4 + 4(KOH,H^2O)$.

En augmentant la quantité d'eau oxygénée, et prenant 3 molécules de H^2O^2 pour 2 de KOH, faisant le mélange et évaporant dans le vide à une température inférieure à — 10°, on obtient (Schöne) une combinaison $K^2O^2,2H^2O^2$ ou $K^2O^2(OH)^4$. Ce corps est blanc, mais se décompose déjà à — 10° en dégageant de l'oxygène et se colorant en jaune :

$$3(K^2O^2,2H^2O^2) = 3O^2 + K^2O^4 + 4(KOH,H^2O)$$

puis le peroxyde jaune K^2O^4 se transforme peu à peu en bioxyde K^2O^2 et oxygène, ce bioxyde donnant à son tour, en présence de l'eau :

$$3K^2O^2 + 6H^2O = K^2O^4 + 4(KOH,H^2O)$$

et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que de la potasse dans la liqueur.

Toutefois, il est possible que le composé blanc $K^2O^2,2H^2O^2$ soit simplement un hydrate blanc du peroxyde jaune : $K^2O^4,2H^2O$.

Joannis a obtenu le bioxyde K^2O^2 de couleur rose en faisant réagir à froid l'oxygène sec sur le potassammonium dissous dans l'ammoniac liquéfié ([357]). Holt et Sims l'ont obtenu par une autre méthode ([36]) ainsi qu'un trioxyde K^2O^3.

Gay-Lussac et Thénard avaient préparé le peroxyde K^2O^4 en chauffant le potassium dans l'air, entre 60° et 80°, ou bien dans le protoxyde ou le bioxyde d'azote, ou encore en l'oxydant avec du nitrate de potassium au rouge. Mais ils lui attribuaient la formule K^2O^5.

Vernon-Harcourt le prépare en chauffant dans un courant d'air sec du potassium pur placé dans une nacelle d'argent au fond d'un ballon. Le métal se recouvre d'abord d'une pellicule bleue de sous-oxyde, puis il devient incandescent et donne d'abondantes fumées blanches tandis que

13-276-1861 ; Rep. Chim. pure **4**-374-1862. — ([355]) De Forcrand. C. R. **130**-1555-1900. — ([356]) Schöne. An. Chem. Pharm. Lieb. **192**-257-1878-**193**-241-1878 et **195**-228-1879 ; B. Soc. Ch. **32**-171-1879 ; **34**-682-1880. — ([357]) Joannis. C. R. **116**-1370-1893. — ([358]) Carrington

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

la pellicule blanchit (protoxyde ou bioxyde). Cet enduit blanc se transforme peu à peu en un corps d'un beau jaune de chrome K^2O^4.

Carrington-Bolton ([358]) projette du potassium en excès dans de l'azotate de potassium fondu. Le métal brûle avec une flamme éclatante et l'oxyde K^2O^4 jaune se dissout dans le potassium en le colorant en rouge sombre.

Joannis obtient le peroxyde K^2O^4, jaune, par l'action de l'oxygène en excès sur le potassammonium ([357]).

Le peroxyde K^2O^4 est une poudre jaune, de la couleur du chromate de plomb, qui fond au rouge sombre en donnant une huile brune; par refroidissement, il cristallise en lamelles jaunes. Au rouge blanc, cet oxyde se décompose complètement en protoxyde K^2O et oxygène (Davy); cependant ce fait a été contesté ([359]); d'après Vernon-Harcourt, lorsque la décomposition a lieu dans une capsule d'argent (au-dessous de 900°), il reste une matière noire, mélange d'oxydes des deux métaux : $K^2O + Ag^2O$.

A l'air humide il y a un dégagement partiel d'oxygène, de même en présence de l'eau ([360]); la dissolution se comporte comme si elle contenait de l'eau oxygénée.

C'est un oxydant très énergique qui brûle vivement l'hydrogène, le carbone, l'oxyde de carbone, les matières organiques, en donnant dans ces derniers cas du carbonate de potassium.

Le soufre, le phosphore, les acides sulfureux et phosphoreux passent à l'état d'anhydrides ou d'acides sulfurique et phosphorique. Il en est de même de la plupart des métaux et des métalloïdes : le potassium, le zinc, le cuivre, le fer, l'argent, le platine, l'arsenic, l'antimoine, s'oxydent à froid ou à chaud, ainsi que leurs oxydes inférieurs.

Le protoxyde d'azote est sans action, mais le bioxyde donne de l'azotite et de l'azotate de potassium et des vapeurs nitreuses :

$$K^2O^4 + 3\,AzO = AzO^3K + AzO^2K + AzO^2$$

chauffé avec de l'ammoniac, il fournit de la potasse et de l'azote.

Avec une dissolution de sulfate de cuivre, on a un précipité vert, mélange d'hydrates, de protoxydes et de peroxydes de cuivre qui sont, le premier bleu, le second jaune, mais ce dernier est bientôt décomposé par la potasse formée et donne du protoxyde ([361]).

HYPOCHLORITE DE POTASSIUM $ClOK = 90,6$ (Cl : 39,15; O : 17,66; K : 45,21)

On ne le connaît pas à l'état solide, mais seulement en dissolution. Il est même rare qu'on prépare une dissolution aqueuse ne contenant que de l'hypochlorite, en saturant l'hydrate de potasse dissous par de l'acide hypochloreux (Gay-Lussac). (Voy. *Industrie du chlore*, t. I, p. 114.)

Cependant Mayer et Schindler obtiennent une masse solide en faisant

Bolton. Chem. N. **53**-289-1886. — ([359]) Frenzel, Fritz et V. Meyer. Ber. Chem. Gesell. **30**-2515-1897. — ([360]) Brodie. An. Ph. Chem. Pogg. **121**-397-1864. — ([361]) Brodie. J. prakt.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

réagir le chlore sur du bicarbonate de potasse humide; c'est un mélange de bicarbonate et d'hypochlorite solides ([362]). Mais c'est surtout à l'état de dissolution, et mélangé le plus ordinairement à du chlorure de potassium, que l'on prépare l'hypochlorite de potassium. Ces liqueurs sont utilisées pour le blanchiment des fibres végétales sous le nom d'*eau de Javel*.

Ces dissolutions peuvent se préparer par trois procédés :

1° Le *chlorure de chaux* du commerce, qui peut lui-même être considéré comme un mélange d'hypochlorite de calcium $(ClO)^2Ca$ et de chlorure de calcium, est soluble dans l'eau et donne, avec une dissolution de carbonate de potasse, la réaction :

$$(ClO)^2Ca + CaCl^2 + 2CO^3K^2 = 2CO^3Ca + 2KCl + 2ClOK$$

les proportions employées sont : 10 kg de *chlorure de chaux* dissous dans 120 litres d'eau. Après filtration on y ajoute une dissolution tiède de 12 kg de carbonate de potasse impur dans 40 litres d'eau.

2° Le chlore agissant à froid et non en excès sur une dissolution étendue de potasse ou de carbonate de potassium donne :

$$2KOH + Cl^2 = ClOK + KCl + H^2O$$
$$K^2CO^3 + Cl^2 = ClOK + KCl + CO^2$$

dans ce dernier cas il se produit d'abord du bicarbonate et le dégagement de gaz carbonique ne commence que lorsque la moitié de l'hypochlorite est formée.

Mais on sait depuis longtemps que lorsqu'on opère à chaud, avec des dissolutions concentrées et un excès de chlore, il se produit du chlorate de potassium ([363]) : $6KOH + 6Cl = ClO^3K + 5KCl + 3H^2O$.

L'influence des trois conditions favorables : température, concentration et excès de chlore a été précisée, depuis les travaux de Gay-Lussac ([364 à 375]), ainsi que le mécanisme de la transformation de l'hypochlorite en chlorate. La température limite serait + 70°. L'excès de chlore agirait en formant temporairement de l'anhydride hypochloreux qui change l'hypochlorite en chlorate et se réduit lui-même à l'état de chlore, lequel s'oxyde de nouveau. La concentration doit être inférieure à 7 pour 100 de potasse.

3° Au moyen de l'électrolyse des dissolutions de chlorure de potassium et en laissant réagir dans certaines conditions le chlore dégagé à l'anode sur la potasse séparée à l'autre pôle, on réalise commodément aujourd'hui la réaction précédente. On reviendra plus loin sur cette méthode.

La dissolution d'hypochlorite de potassium est très peu stable; elle

Chem. **88**-342-1863. — ([362]) Mayer et Shindler. Rep. für Pharm. **31**-1. — ([363]) Gay-Lussac. An. Chem. Pharm. Lieb. **43**-153-1842. — ([364]) Lunge et Landolt. Chim. Ind. 544-1885. — ([365]) Fœrster et Jorre. J. prakt. Chem. (2)-**59**-53-1899. — ([366]) Haber et Grinberg. Z. anorg. Chem. **16**-198-329 et 458-1898. — ([367]) Œttel. Z. Elektrochem. **1**-357-1895; **5**-1-1899. — ([368]) E. Muller. Z. Elektrochem. **5**-469. — ([369]) Wohlwill. Z. Elektrotechem. **5**-52. — ([370]) Fœster. Z. Elektrochem. **6**-11-1900. — ([371]) Fœrster, Jorre et Muller. Z. Elektrochem. **6**-74-1900. — ([372]) Lorenz et Wehrlin. Z. Elektrochem. **6**-589-408 et 419-437-445-461. — ([373]) Brochet. B. Soc. Ch. **23**-194-196 et 611-1900. — ([374]) Berthelot. An. Ch. Ph.

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

possède une odeur caractéristique d'acide libre, et se décompose par la moindre élévation de température en donnant du chlorate et du chlorure. La réaction : $5ClOK$ dissous $= KClO^3$ dissous $+ 2KCl$ dissous dégage $+ 18^{Cal}$ ([334]).

La chaleur de neutralisation de l'acide hypochloreux par la potasse, étendue, est de $+ 9^{Cal},6$ (Berthelot) et la réaction :

$2KOH$ dissous $+ Cl^2$ dissous $= ClOK$ dissous $+ KCl$ dissous

dégage $+ 26^{Cal},41$ (Berthelot).

CHLORITE DE POTASSIUM $ClO^2K = 106,6$ (Cl : 33,25 ; O : 30,02 ; K : 36,73)

Ce sel a été étudié par Millon ([375]) qui le préparait en saturant une dissolution de potasse avec de l'acide *chloreux* (dissolution de gaz Cl^2O^3 de Millon dans l'eau), en ayant soin d'ajouter un excès d'acide jusqu'à ce que la liqueur prenne une légère teinte rouge, et laissant reposer la dissolution pendant quelques heures. On évapore ensuite rapidement au bain-marie.

On peut aussi saturer, par la potasse, une dissolution de peroxyde de chlore ou anhydride hypochlorique ClO^2, et évaporer dans le vide ([376]) sans dépasser 45° à 50°, et en ayant soin de séparer par cristallisation le chlorate formé en même temps.

La dissolution précipite les sels de plomb et d'argent en jaune. Elle se distingue de l'hypochlorite parce qu'elle décolore l'indigo sous l'influence des acides même en présence de l'acide arsénieux.

CHLORATE DE POTASSIUM $ClO^3K = 122,6$ (Cl : 31,05 ; O : 39,15 ; K : 28,91)

Historique. — *On pense que ce sel a été entrevu par Glauber, et aussi par Higgins (1786) en saturant par la potasse l'acide muriatique déphlogistiqué.*

Peu après, Berthollet reconnut que ce sel dérivait d'un acide particulier, acide muriatique suroxygéné, et donna, en 1788, un moyen commode de le préparer par l'action du chlore en excès et à chaud sur une dissolution concentrée de potasse.

Gay-Lussac, en 1814, isola l'acide chlorique et fit comprendre la constitution de cet acide et de ses sels.

Préparation. — Les méthodes peuvent être rapportées à trois types différents :

1° Action du chlore sur la potasse ou le carbonate.

On a vu plus haut qu'il pouvait se former de l'hypochlorite ou du chlorate suivant la température, la concentration et les proportions. Ici il faudra opérer à chaud, en dissolution concentrée (plus de 7 pour 100 de potasse), et employer un excès de chlore. On obtient alors :

$$6KOH + 6Cl = ClO^3K + 5KCl + 3H^2O$$

(5)-10-584-1877. — ([375]) Millon. Ann. Ch. Ph. (3)-7-325-1843. — ([376]) Garzarolli-Thurnlakh

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

résultat que l'on peut peut-être expliquer en admettant qu'il se forme d'abord de l'hypochlorite comme si l'on opérait à froid et en dissolution étendue, puis que l'hypochlorite se transforme :

$$2\,KOH + 2\,Cl = ClOK + KCl + H^2O$$
$$3\,ClOK = KClO^3 + 2\,KCl.$$

La réaction totale dégage $+ 97^{Cal},945$ (Thomsen).

Avec le carbonate de potasse, le phénomène est le même, sauf qu'il se dégage du gaz carbonique.

2° Action d'un sel de potassium sur le chlorate de calcium.

Depuis longtemps, l'industrie a substitué à la méthode précédente de Berthollet des procédés qui en sont des modifications avantageuses. On traite par exemple par le chlore un mélange de carbonate de potassium et de chaux,

soit à molécules égales :

$$3\,K^2CO^3 + 3\,Ca(OH)^2 + 3\,Cl^2 = 5\,CaCO^3 + 5\,KCl + KClO^3 + 3\,H^2O$$

soit avec un excès de chaux :

$$K^2CO^3 + 6\,Ca(OH)^2 + 6\,Cl^2 = CaCO^3 + 5\,CaCl^2 + KClO^3 + 6\,H^2O$$

ou en remplaçant le carbonate de potassium par le sulfure ou le chlorure. Ces méthodes reviennent en somme à précipiter le chlorate de calcium par un sel de potassium, et c'est même souvent sous cette forme que le procédé est mis en pratique.

On prépare un lait de chaux contenant de 75 à 80 grammes de chaux par litre, et on le traite par un excès de chlore à 50 ou 60°, de manière à avoir une dissolution marquant 17° à 23° Baumé, qui contient un mélange de chlorate et de chlorure de calcium. Cette première réaction est facilitée par des agitateurs mécaniques.

Ces liqueurs sont amenées dans des bacs où on les chauffe et on y ajoute du chlorure de potassium :

$$Ca(ClO^3)^2 + 2\,KCl = 2\,KClO^3 + CaCl^2.$$

On peut remplacer la chaux par la magnésie.

Les opérations précédentes donnent toujours, en dissolution, un mélange de chlorate de potassium et de chlorure (de potassium ou de calcium). On sépare le premier sel en utilisant une plus faible solubilité à froid. Les liquides sont évaporés dans des chaudières et concentrés jusqu'à 39° Baumé. De là, ils passent dans de grands cristallisoirs en tôle, où, par le refroidissement, la plus grande partie du chlorate de potassium cristallise.

On peut le purifier soit par une seconde cristallisation, soit par des lavages à l'eau froide et un turbinage.

3° Mais aujourd'hui toutes les méthodes précédentes semblent devoir être remplacées, dans l'industrie, par la décomposition électrolytique des dissolutions de chlorure de potassium, laquelle donne à volonté du chlore et de la potasse, ou bien de l'hypochlorite de potassium, ou bien du chlorate de potassium, suivant que l'on isole plus ou moins les ions séparés à l'anode ou à la cathode. De très importantes usines exploitent les procédés

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

électrolytiques (Cheddes en Dauphiné, Vallorbes en Suisse, Mansho en Suède, Niagara). (Voy. p. 200.)

Propriétés. — C'est un sel anhydre cristallisé ordinairement en lamelles brillantes incolores clinorhombiques, plus rarement en aiguilles ([377 à 379]). Les angles sont

$$mm = 104°22' \quad pm = 105°33' \quad mb^{1/2} = 149°6'.$$

Sa saveur est aigre et désagréable, rappelant celle du nitre.

$$D_{30,9} = 2,326, \quad D_{179,5} = 2,55\ ([380]).$$

Il fond à 334° ([381]), 359° ([382 et 154]). La solidification a lieu à 351° ([155]).

La solubilité dans l'eau a été déterminée par Palewski ([146]), Gay-Lussac ([383]), Gérardin, Tilden et Shenstone.

Nordenskjöld ([384]) propose la formule :

$$^{1050}_{00} \log S = 0,5224 + 1,7834 \left(\frac{t}{100}\right) - 0,5555 \left(\frac{t}{100}\right)^2.$$

Etard ([385]) donne les trois formules suivantes :

$$^{400}_{00}\ s = 2,6 + 0,2\ t$$
$$^{1710}_{420}\ s = 11 + 0,3706\ t$$
$$^{3390}_{1710}\ s = 59 + 0,2186\ t$$

On remarque que la solubilité augmente très rapidement avec la température, surtout à partir de 50° environ.

D'après Blarez ([386]) la solubilité est donnée, de 0° à + 30°, par la formule : $s = 3,2 + 0,109\,t + 0,0043\,t^2$.

La dissolution saturée bout à 105° d'après Kremers, à 104°,2 d'après Legrand, et contient 61,5 pour 100 du sel, à 103°,3 d'après Griffith, et contient 66 pour 100 de chlorate.

Les dissolutions aqueuses ont les densités suivantes ([215 et 387]) :

$KClO^3$ pour 100.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Densités.	1,007	1,014	1,020	1,026	1,033	1,039	1,045	1,052	1.059	1,066

Le chlorate de potassium se dissout moins bien dans l'eau chargée d'acide nitrique, d'acide chlorhydrique, d'ammoniaque et d'acétate d'ammoniaque que dans l'eau pure. L'ammoniaque le précipite de sa dissolution aqueuse ([170]). Mais l'acide acétique et l'azotate d'ammoniaque augmentent au contraire sa solubilité ([388]).

Il se dissout dans 30 fois son poids de glycérine.

Il est complètement insoluble dans l'alcool absolu, l'éther et le chloroforme. A 16°, une partie de sel se dissout dans 120 parties d'alcool à

et de Hayn. B. Soc. Ch. **37**-402-1882. — ([377]) Rammelsberg. Handbuch der Krystallograph. Chem. 157-1855. — ([378]) Stolba. Jahresb. 501-1870. — ([379]) Handbuch anorg. Chem. Gmelin-Kraut. **2**-1-78-1886. — ([380]) Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **99**-443-1856. — ([381]) Pohl. Sitz. Akad. Wien. **6**-587-1851. — ([382]) Carnelley. J. Chem. Soc. **34**-277-1878. — ([383]) Gay-Lussac. An. Ch. Ph. **11**-314-1819. — ([384]) Nordenskjold. An. Ph. Chem. Pogg. **136**-509-1869. — ([385]) Etard. C. R. **108**-177-1889. — ([386]) Blarez. C. R. **112**-1215-1891. — ([387]) Gerlach. Z. anal. Chem. **8**-290-1869. — ([388]) Pearson. Jahresb. 55-1869. — ([389]) Win-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

83 pour 100 (Wittstein), dans 120 parties d'alcool à 77,1 pour 100 (Pohl) [381]. A la même température, la solubilité dans l'alcool étendu d'eau est proportionnelle à la quantité d'eau que contient cet alcool, mais moindre que dans cette quantité d'eau pure [145].

Dounner [156] a mesuré le pouvoir réfringent des dissolutions étendues.

La solubilité a été étudiée aussi dans le chlorure de potassium et dans l'eau oxygénée en dissolutions aqueuses [389-390].

La chaleur spécifique du sel solide est 0,19431 (Kopp) [391] entre 19° et 49°; 0,20956 (Regnault) [392] de 16° à 98°, soit, pour une molécule : 25,80 ou 25,75.

La chaleur de neutralisation de l'acide chlorique dissous par la potasse dissoute est de $+13^{Cal},76$ (Thomsen, Berthelot).

La chaleur de dissolution du sel dans l'eau est $-9^{Cal},95$ (Berthelot).

A partir des éléments, on aurait, pour le sel solide (Berthelot) :

$$Cl\ gaz + O^3\ gaz + K\ solide = KClO^3\ sol + 90^{Cal},90.$$

Thomsen a trouvé un nombre plus élevé : $+95^{Cal},86$.

A partir du chlorure de potassium et de l'oxygène, on aurait :

$KCl\ sol. + O\ gaz = KClO^3\ sol. - 11^{Cal},00$ (Berthelot) ou $-9^{Cal},77$ (Thomsen).

La transformation du chlorate en perchlorate est exothermique :

Lorsqu'on chauffe le chlorate de potassium un peu au-dessus de son point de fusion (354° d'après Pohl), vers 352°, il se décompose avec une vive effervescence en dégageant de l'oxygène, tandis qu'il se forme du chlorure et du perchlorate. Cette réaction dégageant par elle-même beaucoup de chaleur : $4ClO^3K = 3ClO^4K + KCl + 63^{Cal},00$ (Berthelot), il faut éviter de chauffer à ce moment trop brusquement, car, surtout si l'on opérait sur de grandes masses, la température pouvant s'élever brusquement au rouge, la réaction deviendrait explosive [393]. Lorsque l'effervescence d'oxygène a cessé et que la masse est en fusion tranquille, si l'on continue à chauffer, le perchlorate formé se décompose complètement et peu à peu, en laissant un résidu de chlorure de potassium pur.

D'après Sérullas [394], la première partie de la réaction se produirait de la manière suivante :

$$2ClO^3K = KCl + ClO^4K + O^2$$

c'est-à-dire que le tiers de l'oxygène contenu dans le chlorate se dégagerait; mais d'autres formules ont aussi été proposées [395 à 398] :

$$8ClO^3K = 3KCl + 5ClO^4K + 2O^2$$
$$10ClO^3K = 4KCl + 6ClO^4K + 3O^2$$
$$22ClO^3K = 8KCl + 14ClO^4K + 5O^2$$

TELER. Z. Elektr. **7**-360-1901. — [390] CALVERT. Z. ph. Chem. **38**-513-1901. — [391] KOPP. An. Chem. Pharm. Lieb. Suppl. (5)-**1**-289-1864-1865. — [392] REGNAULT. An. Ch. Ph. (5)-**1**-129-1841. — [393] BERTHELOT. C. R. **129**-926-1899. — [394] SÉRULLAS. An. Ch. Ph. **46**-325-1851. — [395] FRANCKLAND et DINGWALL. Chem. N. **55**-67-1887; B. Soc. Ch. (3)-**1**-192-1889. — [396] TEED. Chem. N. **53**-56-1886; **55**-91-1887; J. Chem. Soc. **51**-285-1887; B. Soc. Ch. (3)-**1**-193-1889. — [397] MAUMENÉ. B. Soc. Ch. **45**-51-1886. — [398] BOTTOMLEY. Chem. N. **56**-

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Il paraît très difficile de préciser quantitativement ce phénomène, attendu que la température réelle de la masse est inconnue, qu'elle dépend de la vitesse avec laquelle l'expérience est conduite, et qu'on n'est jamais certain qu'un peu de perchlorate ne se décompose pas.

Si l'on ajoute au chlorure de potassium une petite quantité de certains oxydes métalliques, tels que Cu O, $Mn O^2$, Mn^3O^4, etc., la décomposition du chlorate est complète, même à une température inférieure à celle de sa fusion, et sans formation de la moindre trace de perchlorate.

Ce fait, qui a rendu de si grands services pour la préparation de l'oxygène dans nos laboratoires, a été l'objet de très nombreux travaux ([402 à 410]), mais n'a pas encore été expliqué d'une manière tout à fait satisfaisante.

D'après Mac Leod ([399 à 401]) il se formerait d'abord du permanganate et du chlore qui donneraient ensuite de l'oxygène et du chlorure.

On sait seulement que cette propriété appartient à l'oxyde de cuivre Cu O, aux sesquioxydes de fer, de cobalt, du nickel, au bioxyde de manganèse, à l'oxyde salin Mn^3O^4 et au sesquioxyde Mn^2O^3, et aux oxydes V^2O^3, $W O^3$, U^3O^8, Al^2O^3, tandis que les oxydes Cu O, Ba O, Pb O n'agissent aucunement. Les anhydrides d'acides forts, tels que $Si O^2$, P^2O^5 et même le sesquioxyde de chrome agissent d'une autre manière, en dégageant du chlore : $8 K Cl O^3 + 2 Cr^2O^3 = 4 K^2 Cr O^4 + 4 Cl^2 + 7 O^2$, et le bioxyde de manganèse déjà donne un peu cette réaction, ce qui fait que l'oxygène préparé avec cet oxyde contient un peu de chlore ([411]).

De ces expériences, il résulte, d'une manière générale, que les oxydes riches en oxygène, véritables anhydrides, chassent de sa combinaison l'anhydride chlorique Cl^2O^5 qui, ne pouvant résister à cette température, se scinde en chlore et oxygène. Les oxydes basiques tels que Ca O, Ba O, qui ne donnent pas de peroxydes acides stables, sont sans action.

Seuls produisent une action utile, c'est-à-dire un dégagement d'oxygène sensiblement pur à une température relativement basse, les oxydes tels que $Mn O^2$, d'un degré d'oxydation moyen, et susceptibles de se peroxyder en formant des peroxydes acides d'une stabilité relative. Ce serait donc bien à la formation passagère de ces peroxydes (permanganate de potasse par exemple) que serait dû le phénomène. En fait, si l'on ajoute à du chlorate de potassium fondu, vers 350°, une trace d'un sel de protoxyde de manganèse, il se produit une coloration rose caracté-

277-1887. — ([399]) Mac Leod. J. Chem. Soc. **65**-202-1894 ; **69**-1015-1896 ; B. Soc. Ch. **18**-189-1897. — ([400]) Brunck. Ber. Chem. Gesell. **26**-1790-1893 ; B. Soc. Ch. **10**-1095-1893. — ([401]) Cook. J. Chem. Soc. **65**-802-1894 ; B. Soc. Ch. **14**-9-1895. — ([402]) Mitscherlich. An. Ph. Chem. Pogg. **55**-220-1842. — ([403]) Wiederhold. An. Ph. Chem. Pogg. **116**-171-1862 ; Rep. Ch. pure **V**-9-1863. — ([404]) Bellamy. Monit. scientifiq. (4)-**1**-1145-1887. — ([405]) Jungfleisch. B. Soc. Ch. **15**-6-1871. — ([406]) Baudrimont. C. R. **73**-254-1871. — ([407]) Buchner. Chem. Z. **9**-1590-1894. Ber. Chem. Gesell. R 39-1886. — ([408]) Harkins. Chem. Centr. Bl. (1)-740-1889. — ([409]) Wagner. Z. anal. Chem. **21**-508-1882. — ([410]) Spring et Prost. Chem. Centr. Bl. (1)-567-1889 ; B. Soc. Ch. (3)-**1**-340-1889. — ([411]) De Marignac. An. Chem. Pharm. Lieb. **44**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ristique du permanganate. Ce sel dégagerait alors de l'oxygène, puis l'oxyde s'oxyderait de nouveau, et ainsi de suite jusqu'à la transformation complète du chlorate.

On a remarqué aussi que des corps pulvérulents, évidemment inactifs chimiquement, tels que le kaolin, le sable siliceux, le verre pilé, facilitent la décomposition ([412 à 415]), mais il n'y a là sans doute qu'une action physique qui favorise une réaction exothermique par elle-même. Il est possible que l'état pulvérulent de certains oxydes utiles, tels que MnO^2, CuO, joue un rôle analogue.

Le chlorate de potassium est un oxydant énergique.

Tout corps oxydable que l'on projette dans du chlorate de potassium fondu y brûle vivement. L'expérience est particulièrement brillante avec le silicium, le bore, le tungstène, le molybdène ou l'uranium (Moissan).

L'action oxydante est telle que beaucoup de mélanges formés de chlorure de potassium et de corps oxydables détonent par le choc très violemment. On peut même enflammer par une compression brusque des mélanges de chlorate avec le cinabre, le sulfure de potassium, le sucre, etc.

Le soufre, le charbon de bois, les résines, le cinabre, le sulfure d'antimoine, le sulfure de potassium, le sucre, l'amidon, la sciure de bois, mélangés avec du chlorate de potassium s'enflamment lorsqu'on les humecte de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. La réaction a lieu alors en partie à cause de l'échauffement brusque, et en partie aussi à cause de la formation du peroxyde de chlore ClO^2, composé explosif au-dessus de 60°. Les premières allumettes soufrées étaient fabriquées ainsi (1813) ([416]).

Ces mélanges (poudres au chlorate) doivent être faits en pulvérisant séparément le chlorate et le corps oxydable et mélangeant ensuite avec une spatule les deux poudres.

Les matières organiques chauffées avec le chlorate de potassium sont toutes complètement brûlées. C'est sur ce principe qu'est basé le premier procédé d'analyse organique élémentaire imaginé par Gay-Lussac et Thénard en 1810 ([417]).

Même en dissolution aqueuse, les propriétés oxydantes de ce sel sont manifestes. Une dissolution chaude, agitée dans un récipient en fer, est réduite à l'état de chlorure ([418]).

Les acides forts donnent ordinairement du peroxyde de chlore, sans doute par suite de la mise en liberté d'acide ou d'anhydride chlorique qui est décomposé. C'est ainsi qu'agissent les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique concentrés, l'acide oxalique. En outre l'acide chlorhy-

15-1842. — ([412]) Fowler et Grant. Chem. N. **61**-117-1890; B. Soc. Ch. (3)-**4**-563-1890. — ([413]) Veley, Hordkinson et Lowndes. Chem. N. **58**-260 et 309-1888; **59**-63-1889. — ([414]) Mac Leod. Chem. Centr. Bl. (1)-689-1889. — ([415]) Sodeau. J. Chem. Soc. **79**-959-1901; B. Soc. Ch. **26**-668-1901. — ([416]) Stas. Rapport sur l'Exposition universelle de 1855. — ([417]) Gay-Lussac et Thénard. Recherches physico-chimiques **2**-265-1811. — ([418]) Pellagri. Ber. Chem. Gesell. **8**-1358-1875.

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

drique fournit du chlore ([419 à 421]). Ce mélange est employé souvent pour la destruction des matières organiques.

L'acide sulfureux dissous se change en acide sulfurique et réduit le chlorate à l'état de chlorure.

Le perchlorure de phosphore donne une réaction très vive ([422]) :

$$3\,PCl^5 + KClO^3 = 3\,PCl^3O + KCl + 6\,Cl.$$

Le brome et l'iode déplacent le chlore dans le chlorate de potassium. C'est surtout la substitution de l'iode au chlore qui a été bien étudiée. D'après Wœhler, il se forme du chlorure d'iode :

$$KClO^3 + I^2 = ClI + KIO^3$$

et en même temps un peu de chlorure de potassium.

Mais le chlorure d'iode peut réagir sur une seconde molécule de chlorate : $KClO^3 + ICl = Cl^2 + KIO^3$ (L. Henry) ([423]). De sorte que, finalement, I^2 remplace Cl^2.

Cette substitution complète a été confirmée par Thorpe et Perry ([424]); cependant à une température élevée, il se produirait :

$$3\,KClO^3 + I^2 = KClO^4 + KCl + KIO^3 + ICl + O^2.$$

En dissolution ([425]), on a la réaction principale :

$$5\,KClO^3 + 3\,I^2 + 3\,H^2O = 5\,KI + 5\,ClO^3H + IO^3H,$$

et les réactions secondaires :

$$KI + IO^3H = HI + IO^3K; \quad HI + ClO^3H = HCl + IO^3H.$$

Enfin, en dissolution étendue, en présence d'une trace d'acide azotique, l'iode se substitue complètement au chlore du chlorate et le change en iodate.

L'électrolyse d'une dissolution étendue de chlorate de potassium additionnée d'une goutte d'acide sulfurique, avec une lame de zinc à l'anode et de platine à la cathode, donne du chlorure de potassium à l'anode et de l'oxygène à la cathode (Tommasi) ([426]). Avec un couple zinc-cuivre ([427 à 430]), on obtient les réactions :

$$3\,Zn + Cu + 6\,KClO^3 = 3\,Zn(ClO^3)^2 + Cu + K^6$$

et

$$K^6 + 5\,H^2O + KClO^3 = 6\,KOH + HCl.$$

Une dissolution de résorcine dans l'acide sulfurique donne, avec le chlorate de potassium, une coloration verte très intense qui vire au brun par addition d'eau ([431]).

Usages. — Le chlorate de potassium est employé en thérapeutique contre les affections de la bouche. Il est utilisé aussi en pyrotechnie pour la fabrication des poudres brisantes, des pièces des feux d'artifice,

— ([419]) Schacherl. Chem. Centr. Bl. 674-1875; An. Chem. Pharm. Lieb. **182**-193-1876; B. Soc. Ch. **27**-297-1877. — ([420]) Killop. Chem. N. **68**-267-1893. — ([421]) Calvert et Davies. J. Chem. Soc. **11**-193-1873-1858. — ([422]) Baudrimont. C. R. **51**-823-1860. — ([423]) L. Henry. Ber. Chem. Gesell. **3**-893-1870. — ([424]) Thorpe et Perry. Chem. N. **66**-277-1892; B. Soc. Ch. (3)-**10**-538-1893. — ([425]) Potilitzin. J. Soc. Chim. Russe **19**-358-1887. — ([426]) Tommasi. B. Soc. Ch. **45**-144-1886. — ([427]) Eccles. Chem. N. **33**-156-1876; B. Soc. Ch. **26**-491-1876. — ([428]) Thorpe. Ber. Chem. Gesell. **6**-270-1873. — ([429]) Gladstone et Tribe. Ber. Chem. Gesell. **11**-400 et 717-1878; B. Soc. Ch. **31**-20-1879. — ([430]) Vœge. Chem. Centr. Bl. **1**-529-1900. — ([431]) Pinerna. Chem. N. **75**-61-1897. — ([432]) Stadion. An. Ch. Ph. (2)-**8**-408-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

pour la préparation des allumettes, des amorces, des poudres-éclair au magnésium. L'industrie des matières colorantes utilise ses propriétés oxydantes, notamment pour transformer l'anthraquinone en alizarine.

PERCHLORATE DE POTASSIUM $ClO^4K = 138,6$ (Cl : 25,58 ; O : 46,18 ; K : 28,25)

On l'obtient en précipitant incomplètement par l'acide chlorique dissous la potasse ou un sel de potasse soluble dans l'alcool (acétate, chlorure, nitrate) dissous dans l'eau. On évapore à siccité et on reprend par l'alcool qui dissout l'excès de potasse ou de sel et laisse le perchlorate insoluble. Serullas l'a découvert en ajoutant peu à peu à 2 parties d'acide sulfurique concentré, une partie de chlorate de potassium pulvérisé ; il faut avoir soin de refroidir au début pour éviter la destruction explosive du peroxyde de chlore qui se forme d'abord. Lorsqu'il s'est dégagé, on chauffe au bain-marie, puis on épuise par l'eau qui entraîne le sulfate formé et laisse le perchlorate ([69] et [432 à 434]) :

$$5\,KClO^3 + SO^4H^2 = KClO^4 + K^2SO^4 + H^2O + 2\,ClO^2.$$

L'acide azotique concentré agit de même.

On peut aussi le préparer (Serullas) en décomposant partiellement le chlorate fondu jusqu'à ce que l'effervescence d'oxygène ait cessé. Si l'on évite de chauffer davantage, il reste une masse pâteuse qui est un mélange de chlorure et de perchlorate ([435]).

On sépare le chlorure formé en épuisant par l'eau froide qui ne dissout que le chlorure, ou bien par l'eau bouillante qui dissout les deux sels et laisse déposer le perchlorate par refroidissement.

Enfin, le perchlorate de potassium prend naissance par l'électrolyse du chlorate (Stadion) et même du chlorure de potassium dissous. Ce dernier procédé paraît devoir remplacer tous les précédents.

Ce sel forme des prismes orthorhombiques transparents

$$(mm = 105°58' \text{ et } a^1a^1 = 101°19') \ ([435 \text{ et } 436\text{-}437]).$$

Il a une saveur faiblement salée : $D_{19°} = 2,54$ ([438]). Il fond à 610° ([439]).

La chaleur spécifique est 0,190 (Kopp), entre 14° et 45°, soit pour la molécule : 24,5.

La solubilité dans l'eau est très faible à basse température, si bien que l'acide perchlorique dissous peut servir de réactif pour caractériser les sels de potassium ([440]).

Il est presque insoluble dans l'alcool absolu ([441]), et peu soluble dans les dissolutions aqueuses de plusieurs sels (acétate, chlorure d'ammonium) ; très soluble dans la potasse (Groth).

1818. — ([433]) Mitscherlich. An. Ph. Chem. Pogg. **25**-298-1832. — ([434]) Penny. J. prakt. Chem. **23**-296-1841. — ([435]) De Marignac. Bibl. Genève, juin 1845 ; Berzélius Jahresb. **24**-192-1854. — ([436]) Groth. An. Ph. Chem. Pogg. **133**-105-1868. — ([437]) Von Lang. Sitz. Akad. Wien. (2)-**61**-191. — ([438]) Kopp. An. Chem. Pharm. Lieb. **125**-371-1863. — ([439]) Carnelley et Carleton Williams. J. Chem. Soc. **37**-125-1880 ; B. Soc. Ch. **36**-219-1881. — ([440]) Hutstein. Jahresb. 351-1851. — ([441]) Schlœsing. C. R. **73**-1269-1871. — ([442]) Berthelot et Vieille. An. Ch. Ph.

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

La chaleur de dissolution dans l'eau est très considérable : $-12^{Cal},1$ (Berthelot).

La chaleur de neutralisation de l'acide perchlorique très étendu par la potasse (tous corps dissous) est de $+14^{Cal},25$ (Berthelot).

La chaleur de formation du sel solide à partir des éléments est $+110^{Cal},6$ (Berthelot et Vieille) ([442]). Sa décomposition complète par la chaleur en chlorure de potassium et oxygène est endothermique ($-7^{Cal},8$). Cette décomposition se produit vers 400°, avant la fusion. D'après Teed ([503]), il se forme d'abord du chlorate qui se décompose ensuite.

C'est un corps très oxydant, mais donnant des réactions moins violentes que le chlorate.

Traité par l'acide sulfurique, il peut donner de l'acide perchlorique non hydraté ([445 à 448]).

Le zinc réduit sa dissolution en présence du bisulfate de potassium et donne d'abord de l'hydrosulfite qui se transforme ensuite en bisulfate et hyposulfite ([426]). La dissolution neutre est électrolysée; l'acide perchlorique se porte à l'anode avec l'oxygène, et la potasse et l'hydrogène à la cathode ([427]).

HYPOBROMITE DE POTASSIUM $BrOK = 135,11$ (Br : 59,18 ; O : 11,84 ; K : 28,98)

Ce sel n'a jamais été obtenu qu'à l'état dissous, en ajoutant du brome à de la potasse étendue (Balard) :

$$Br^2 \text{ liq} + 2\,KOH \text{ diss} = KBr \text{ diss} + BrOK \text{ diss} + 72^{Cal}\ ([446]).$$

C'est une liqueur jaune qui a une odeur rappelant celle du chlorure de chaux. Elle agit comme les hypochlorites et décolore les colorants organiques (tournesol, indigo, etc.).

Les acides même faibles mettent le brome en liberté. L'ammoniaque, les sels ammoniacaux, les amides, lui cèdent de l'hydrogène et leur azote devient libre, tandis que le carbone s'oxyde. On met à profit cette réaction pour doser l'azote et indirectement les amides (urée dans les urines). Par la chaleur, la dissolution d'hypobromite se change en bromate et bromure.

D'après Berthelot ([446]), on aurait pour l'état dissous :

$$Br \text{ liq} + O \text{ gaz} + K \text{ sol} = BrOK \text{ diss} + 86^{Cal},80.$$

BROMATE DE POTASSIUM $BrO^3K = 167,11$ (Br : 47,85 ; O : 28,72 ; K : 23,42)

Ce sel a été décrit par Balard ([447]).

Préparation. — L'ancien procédé indiqué par Balard consiste à

(5)-**27**-226-1882. — ([445]) Tommasi. Ber. Chem. Gesell. **12**-1701-1879. — ([444]) Vorlaender et Schilling. An. Chem. Pharm. Lieb. **310**-369-1900 ; B. Soc. Ch. **24**-626-1900. — ([445]) Michaël et Conn. Am. J. Sc. **23**-444-1900 ; B. Soc. Ch. **24**-849-1900. — ([446]) Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**13**-19-1878. — ([447]) Balard. Ann. Ch. Ph. **32**-337-381-1826. — ([448]) Fritzsche. J.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

saturer de brome (jusqu'à coloration rouge) une dissolution concentrée de potasse; il se dégage beaucoup de chaleur et il se forme du bromure et du bromate; le bromate, peu soluble, se dépose par refroidissement, tandis que le bromure reste dissous. La liqueur est ensuite évaporée et on reprend par l'alcool qui ne dissout que le bromate. On peut aussi faire passer du chlore jusqu'à refus dans une dissolution de bromure de potassium et de potasse ou de carbonate de potasse :

$$KBr + 6KOH + 3Cl^2 = KBrO^3 + 6KCl + 3H^2O.$$

Ce sel peut encore s'obtenir en ajoutant par petites fractions du bromure de potassium au chlorate de potassium fondu (Kämmerer). Enfin, on a proposé l'électrolyse du bromure dissous, additionné de bichromate de potassium.

Propriétés. — Les cristaux de bromate de potassium, signalés d'abord comme cubiques ([448]), sont rhomboédriques ([449]). Ils affectent la forme d'aiguilles lorsqu'ils se déposent rapidement d'une dissolution chaude, de tables hexagonales par refroidissement lent, d'écailles ou de feuilles par évaporation lente à froid ([450-451]).

Ils possèdent la double réfraction négative, et ont été étudiés au point de vue optique par Traube ([452]).

$$D = 3{,}218 \text{ (Topsoë)}, \quad D_{17^0} = 3{,}271 \text{ (Kremers) ([380])},$$
$$D_{19^0} = 3{,}323 \text{ (Clarke et Storer) ([453])}.$$

100 parties d'eau peuvent dissoudre :

A 0°	20°	40°	60°	80°	100°
3,11	6,92	13,24	22,76	33,90	49,75 parties de sel ([201]).

La table suivante, due à Kremers et Gerlach donne la densité de différentes dissolutions aqueuses :

Poids de bromate p. 100.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Densités.	1,009	1,016	1,024	1,031	1,039	1,046	1,054	1,062	1,070	1,079

Ce sel est un peu soluble dans l'alcool (Rammelsberg).

Doumer a mesuré le pouvoir réfringent des dissolutions étendues ([136]).

La chaleur de dissolution du sel solide est de $-9^{Cal},85$ ([446]), et la chaleur de neutralisation de l'acide par la base dissous : $+13,78$ ([454]). On en déduit, pour la chaleur de formation à partir des éléments :

$$Br\,gaz + O^3\,gaz + K\,sol = BrO^3K\,sol + 85^{Cal},1.$$

A 434° le sel fond et se décompose en oxygène et bromure de potassium. Il peut se produire des traces de brome libre, mais pas de perbromate. Si l'on chauffe rapidement, la décomposition est violente et le sel devient incandescent ([455-456]). Il se dégage $+11^{Cal},1$ (Berthelot).

prakt. Chem. **24**-285-1841. — ([449]) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **52**-80-1841; **55**-88-1842. — ([450]) De Marignac. An. Min. (5)-**12**-60-1857. — ([451]) Mardach. An. Ph. Chem. Pogg. **94**-412-1855. — ([452]) Traube. Chem. Centr. Bl. 709-1895. — ([453]) Clarke et Storer. Am. J. Sc. (3)-**14**-281-1877. — ([454]) Thomsen. Thermoch. Untersuch. **1**-242-1883. — ([455]) Potilitzin. J. Soc. Chim. Russe **27**-271-1895; B. Soc. Ch. **16**-221-1896.

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

L'eau de chlore, chauffée avec le bromate de potassium, dégage du brome ([457]). L'acide sulfurique donne, avec le sel solide, du brome, de l'oxygène et du sulfate de potassium en produisant un bruit particulier; le sel décrépite fortement. Avec l'acide azotique à chaud, on obtient du brome, de l'oxygène et de l'azotate de potassium ([458]).

La dissolution du sel donne, avec l'hydrogène sulfuré, un dépôt de soufre, et des acides bromhydrique et sulfurique.

PERBROMATE DE POTASSIUM $BrO^4K = 185{,}11$ (Br : 43,67; O : 34,95; K : 21,58)

C'est un sel cristallisant en prismes orthorhombiques, isomorphe avec le perchlorate et le periodate. On l'obtient en ajoutant de l'acide perbromique à de la potasse ou à du chlorure de potassium ([459-460]).

Combinaisons du potassium avec l'oxygène et l'iode. — Les deux premières, hypoiodite IOK et iodite IO^2K, n'ont pas une existence bien certaine et n'ont jamais été préparées à l'état de pureté.

L'iode se dissout dans la potasse étendue, et on pense qu'il se forme une dissolution d'hypoiodite; de même lorsqu'on ajoute du trichlorure d'iode à un excès de carbonate de potassium; mais ce corps paraît se transformer rapidement en iodate suivant la réaction :

$$3IOK = IO^3K + 2KI \ ([462]).$$

Berthelot ([446]), en ajoutant de l'iode à de la potasse étendue, a observé immédiatement une faible absorption de chaleur de $-2^{Cal},5$ pour IOK diss et KI diss, puis a vu le thermomètre remonter et indiquer un dégagement de chaleur correspondant à la transformation en iodate.

Si l'on évapore un mélange de potasse et d'iode à molécules égales en ayant soin d'éviter le dégagement d'oxygène, on obtient un corps solide que l'on a considéré comme un iodite IO^2K.

Traité par l'alcool, il cède de l'iodure de potassium et laisse l'iodate insoluble ([463]).

Mais les sels stables de cette série sont l'iodate et le periodate.

IODATE DE POTASSIUM $IO^3K = 214$ (I : 59,28; O : 22,43; K : 18,29)

Préparation. — On peut préparer ce sel par saturation de l'acide par la potasse, ou bien dissolvant l'iode dans la potasse, comme pour obtenir l'hypoiodite qui se change ensuite en iodate ([464-424]).

Mais ordinairement on part de l'iodure de potassium et on cherche à l'oxyder par divers moyens :

— ([456]) Cook. J. Chem. Soc. **65**-802-1894; B. Soc. Ch. **14**-9-1895. — ([457]) Potilitzin. Chem. Centr. Bl. 1219-1887. — ([458]) Penny. J. prakt. Chem. **23**-298-1841. — ([459]) Kammerer. J. prakt. Chem. **90**-190-1863. — ([460]) Muir. Chem. N. **29**-80-1874. — ([462]) Schwicker. Z. Ph. Chem. **16**-505-1895. — ([463]) Taylor. Chem. Centr. Bl. **1**-844-1900. — ([464]) Gay-Lussac. An. Ch. **91**-5-1814. — ([465]) O. Henry. J. Pharm. **18**-345-1832. — ([466]) Péan

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

1° L'oxydant peut être le chlorate de potassium; la réaction est alors :

$$ClO^3K + KI = KCl + IO^3K.$$

Il suffit d'ajouter un excès de chlorate de potassium (1 partie) à de l'iodure de potassium (1,5 partie), chauffé presque à la température de sa fusion (vers 600°). La masse devient fluide. Après refroidissement, on reprend par l'eau bouillante et on précipite l'iodate par l'alcool ou bien on le sépare du chlorure plus soluble par évaporation ([465]);

2° On peut oxyder l'iodure par le permanganate de potasse ([466-467]) : $2KMnO^4 + KI + H^2O = 2MnO^2 + 2KOH + IO^3K$; l'iode seul peut d'ailleurs donner la réaction ([468]) :

$$5KMnO^4 + I^5 + H^2O = 5MnO^2 + 2KOH + 5IO^3K.$$

D'autres méthodes ont été proposées, en partant des chlorures d'iode :

$$12\,KOH + 5\,ICl^5 = 9\,KCl + KI + 6\,H^2O + 2\,IO^3K \ ([469])$$
$$ClO^3K + I^2 = ICl + IO^3K$$
$$ClO^3K + ICl = Cl^2 + IO^3K \ ([425]).$$

Millon préférait chauffer à l'ébullition une dissolution de 60 parties de chlorate de potassium dans 100 parties d'eau additionnée de 80 parties d'iode et d'une petite quantité (0,5) d'acide nitrique (ou chlorhydrique, ou sulfurique, ou iodique), ce qui revient aux réactions précédentes, le chlore dégagé au début agissant sur l'iode et le chlorate ([470-471]). D'après Stas, l'iodate ainsi préparé devient jaune à l'air.

Enfin l'iodate peut se préparer absolument pur, en précipitant l'iodate de baryum par une quantité équivalente de sulfate de potassium ([472]).

Propriétés. — Ce sont des cristaux cubiques, de forme peu distincte ([473]). A 100°, l'iodate de potassium donne des petits cubes à aspect laiteux ([474]). Il est toxique ([475]) :

$D_{170,5} = 3{,}979$ (Kremers) ([380]), $D = 2{,}601$ (Ditte), $D = 3{,}89$ (Clarke).

Sa solubilité dans l'eau, d'après Kremers ([201]), est donnée par le tableau suivant :

Dans 100 parties d'eau à	0°	20°	40°	60°	80°	100°
Poids de sel dissous.. .	3,11	6,92	13,24	22,76	33,90	49,75

et la dissolution saturée bout à 102°.

Gay-Lussac avait donné un nombre un peu différent : 7,69 à + 14°; d'après Pohl ([381]), on aurait 5,83 à + 17°,5, et d'après Rammelsberg, 6,58 à + 15°.

Les densités des dissolutions aqueuses sont, d'après Kremers et Gerlach :

Concentration en IO^3K pour 100.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Densités.	1,010	1,019	1,027	1,035	1,044	1,052	1,061	1,071	1,080	1,090

DE SAINT-GILLES. C. R. **46**-624-1858. — ([467]) GRÖGER. Z. angew. Chem. 15-1894. — ([468]) SOLTSIEN. Chem. Centr. Bl. 29-1888. — ([469]) BERZÉLIUS. An. Ph. Gilbert. **37**-416-1811. — ([470]) MILLON. An. Ch. Ph. (3)-**9**-400-1843; **12**-336-1844. — ([471]) ALBERTI et VANUCCINI. Il nuovo Cimento (2)-**2**-59-1869; Ber. Chem. Gesell. **3**-205-1870. — ([472]) STEVENSON. Chem. N. **36**-201-1877. — ([473]) DE MARIGNAC. An. Min. (5)-**9**-34-1856. — ([474]) DITTE. An. Ch. Ph. (4)-**21**-47-1870. — ([475]) MELSENS. An. Ch. Ph. (4)-**25**-157-1872. — ([476]) WALDEN. Handbuch anorg.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Doumer ([475]), puis Walden ([476]), ont mesuré le pouvoir réfringent des dissolutions étendues.

L'iodate de potassium se dissout plus facilement dans une dissolution d'iodure de potassium que dans l'eau pure (Girault); cependant il ne se sépare pas de sel double (Ditte).

Il est insoluble dans l'alcool.

Il fond à 560° ([477]) et laisse dégager 22,59 pour 100 de son poids d'oxygène, en se transformant en iodure de potassium (Gay-Lussac); cependant il se forme aussi un peu d'iode ([478]), mais pas de periodate (Rammelsberg) ([479]).

La chaleur de dissolution dans 40 parties d'eau à + 12° est de — 6^{Cal},05 (Berthelot) ([446]). Thomsen donne — 6^{Cal},78.

La chaleur de neutralisation de l'acide iodique par la potasse étendue est de + 14^{Cal},30 à + 15° (Berthelot). Thomsen donne + 13^{Cal},81. On en déduit, pour la chaleur de formation à partir des éléments :

$$I\,gaz. + O^5\,gaz. + K\,sol. = IO^3K\,sol. + 130^{Cal},0.$$

La décomposition : $IO^3K = O^5 + KI$

absorbe donc : $-130^{Cal} + 84,1 = -45^{Cal},9.$

L'iodate de potassium est réduit par le gaz sulfureux et par l'hydrogène sulfuré. Dans le premier cas, il se forme de l'iode et du sulfate; dans le second, de l'acide iodhydrique, du soufre et du sulfate (H. Rose).

L'acide iodhydrique lui-même donne de l'iode, de l'eau et de l'iodure de potassium.

L'acide chlorhydrique concentré et chaud fournit la réaction :

$$IO^3K + 6HCl = 3H^2O + KCl + ICl^5 + Cl^2.$$

Avec l'acide azotique, la dissolution donne, à l'ébullition, de l'acide iodique, qui cristallise par refroidissement.

L'hyposulfite de sodium n'agit qu'en présence d'un acide :

$$6Na^2S^2O^3 + IO^3K + 6HCl = 5Na^2S^4O^4 + KI + 6NaCl + 3H^2O,$$

et la liqueur devient neutre (Sonstadt).

Le chlore et le brome à chaud donnent des déplacements partiels comme l'iode et le brome agissant sur le chlorate ([480]).

L'action du phosphore a été étudiée par Polacci ([481]).

Celle de l'acide sulfurique conduit, suivant les conditions de l'expérience, aux résultats suivants :

L'iodate, dissous à chaud dans un grand excès d'acide sulfurique étendu, donne, par évaporation à 100°, des cristaux d'acide iodique ([482]). En dissolvant l'iodate dans un moindre excès d'acide sulfurique étendu et chaud, et abandonnant la liqueur pendant plusieurs jours, on obtient des cristaux transparents orthorhombiques qui paraissent identiques à ceux que Serullas a décrits comme formés par un triiodate, et qui,

Chem. Dammer. Suppl. 423-1903. — ([477]) Carnelley et Carleton Williams. J. Chem. Soc. **37**-125-1880; B. Soc. Ch. **36**-219-1881. — ([478]) Cook. J. Chem. Soc. **65**-802-1894; B. Soc. Ch. **14**-9-1895. — ([479]) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **137**-305-1869. — ([480]) Potilitzin. Chem. Centr. Bl. 1219-1887. — ([481]) Polacci. J. prakt. Chem. (2)-9-47-1874. — ([482]) Ditte.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

d'après Ditte, sont de l'iodate neutre hydraté $2IO^3K + H^2O$. Ils fondent lorsqu'on les chauffe, puis cèdent de l'eau et deviennent anhydres à 190°.

DI- ET TRIIODATE DE POTASSIUM

L'iodate neutre ordinaire se combine avec un excès d'acide iodique pour donner des composés :

$(IO^3)^2KH$ ou $IO^3K + IO^3H$ (diiodate)
et $(IO^3)^5KH^2$ ou $IO^3K + 2\,IO^3H$ (triiodate).

que l'on a souvent considérés comme des sels d'un acide di- ou triiodique $(IO^3)^2H^2$ et $(IO^3)^5H^3$, bien qu'il soit aussi simple de les regarder comme des composés d'addition.

Le diiodate $(IO^3)^2KH$ ou $IO^3K + IO^3H$ a été préparé par Sérullas [485], en ajoutant à une dissolution d'iodate de l'acide chlorhydrique, puis de l'alcool; ou bien en saturant partiellement du trichlorure d'iode dissous par de la potasse.

Millon [470] a obtenu le même sel en traitant une dissolution saturée à chaud d'iodate neutre par une quantité équivalente d'acide iodique, et proposé la formule I^2O^6KH ou $IO^3H + IO^3K$.

Cependant Rammelsberg a trouvé la formule $I^4O^{11}K^2 + 3/2\,H^2O$, que l'on peut écrire $I^2O^6KH + 1/4\,H^2O$.

Mais Schabus [484], puis Marignac [483] et enfin Ditte [482] ont donné des analyses qui confirment la formule I^2O^6KH ou $IO^3H + IO^3K$.

Ditte le prépare encore en dissolvant à chaud l'iodate neutre dans l'acide azotique et laissant refroidir.

Enfin, d'après Basset [486], ce sel se forme en ajoutant de l'iode à une dissolution de chlorate de potassium :

$$10\,ClO^3K + 6\,I^2 + 6\,H^2O = 6\,I^2O^6KH + 4\,KCl + 6\,HCl.$$

Le diiodate de potassium peut cristalliser (Marignac, Schabus, Rammelsberg) sous trois formes différentes, l'une orthorhombique, les deux autres clinorhombiques.

C'est un sel à saveur amère, astringente, à réaction acide.

Il se dissout dans 75 parties d'eau à + 15°. Il est insoluble dans l'alcool (Sérullas).

Il résulterait des mesures du pouvoir réfringent moléculaire des dissolutions, faites par Walden [476], que ces dissolutions se comportent comme si le sel était une combinaison d'addition.

Sa chaleur de dissolution est — 11^{Cal},8 (Berthelot) [446]. La réaction : IO^3K dissous + IO^3H dissous dégage seulement + 0^{Cal},20, ce qui indique bien que le sel n'existe pas à l'état dissous. La chaleur de formation serait : IO^3K sol. + IO^3H sol. = I^2O^6KH sol. + 0^{Cal},50.

Lorsqu'on le chauffe, il devient $I^4O^{11}K^2$ à 200° (Millon, Ditte). Au delà, il dégage de l'oxygène et de l'iode, et laisse de l'iodate neutre.

An. Ch. Ph. (4)-**21**-46-1870. — [485] Sérullas. An. Ch. Ph. (2)-**43**-121-1850. — [484] Schabus. Jahresb. 310-1854. — [483] De Marignac. An. Min. (5)-**9**-45-1856. — [486] Basset. Chem. N.

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Il se combine (Sérullas) au chlorure de potassium et donne le composé $KCl + I^2O^6KH$ (Millon, Marignac), décomposable par l'eau. Rammelsberg ([487]) le considère comme : $K^2Cl^2 + I^4O^{11}K^2$. Il cristallise en prismes orthorhombiques ($mm = 97°55'$; $h^1a^1 = 130°30'$). On l'obtient en ajoutant de l'acide chlorhydrique à une dissolution d'iodate neutre et laissant évaporer.

L'iodure de potassium réagit sur le diiodate ([488]) :

$$6\,I^2O^6KH + 5\,KI = 11\,IO^3K + 3\,I^2 + 3\,H^2O$$

et en présence de l'acide chlorhydrique :

$$I^2O^6KH + 10\,KI + 11\,HCl = 11\,KCl + 6\,H^2O + 6\,I^2.$$

Quant au triiodate, il a été signalé d'abord par Sérullas, qui l'obtenait en faisant réagir les acides azotique, phosphorique, chlorhydrique, et surtout sulfurique, sur l'iodate neutre, ou bien en dissolvant l'iodate neutre dans un grand excès d'acide iodique.

D'après Millon la formule serait : $I^6O^{17}K^2H^2$ ou $2\,I^3O^8K + H^2O$, et d'après Marignac : $I^3O^9KH^2$ ou $I^3O^8K + H^2O$, ou $IO^3K + 2\,IO^3H$. C'est aussi la formule à laquelle Ditte est arrivé.

Le triiodate se transforme en I^3O^8K entre 150° et 200° (Ditte).

Lorsqu'on le chauffe, il dégage de l'oxygène (22,5 pour 100), puis les deux tiers de l'iode, et il reste de l'iodure de potassium.

D'après les mesures de conductibilité moléculaire, les dissolutions se comportent comme si elles contenaient un mélange de IO^3K et de $2\,IO^3H$.

PERIODATE DE POTASSIUM $IO^4K = 230$ (I : 55,15; O : 27,82; K : 17,02)

C'est le periodate normal. On l'obtient en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution d'iodate de potassium en présence d'un excès de potasse :

$$IO^3K + 2\,KOH + Cl^2 = 2\,KCl + H^2O + IO^4K,$$

réaction qui peut se décomposer ainsi :

$$2\,KOH + Cl^2 = KCl + ClOK + H^2O$$
$$ClOK + IO^3K = KCl + IO^4K.$$

Ce sel forme de petits cristaux orthorhombiques, isomorphes avec le perchlorate de potassium ([489]). Il est anhydre et très peu soluble dans l'eau (0,33 dans 100 parties d'eau) ([489]). Sa réaction est acide au tournesol. Il décrépite par la chaleur et fond à 582° (Carnelley et Williams). D'après Rammelsberg ([479]), il se décompose déjà à 300°, perd 7,16 pour 100 d'oxygène et se transforme en iodate neutre, puis au rouge en iodure.

L'iodure de potassium dissous donne, à froid, de l'iode et de l'iodate; à chaud de l'iodate neutre ([490]).

$$3\,IO^4K + KI = 4\,IO^3K,$$

réaction inverse de celle que produit le chlorate.

62-97-1890. — ([487]) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **97**-92-1856. — ([488]) Meineke. Handbuch anorg. Chem. Dammer. Suppl. 425-1905. — ([489]) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **134**-370-1868. — ([490]) Philipp. An. Ph. Chem. Pogg. **137**-349-1869. — ([491]) Magnus et

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

D'une manière générale, c'est un oxydant énergique, comme tous les periodates ([491 à 495]).

Lorsqu'on mélange, à chaud, une dissolution concentrée de ce sel et une dissolution alcoolique concentrée de potasse, il se forme, au bout de douze heures environ, des cristaux rhomboédriques qui ont pour composition : $IO^5K^3 + 4H^2O$ ou $IO^4K + 2KOH + 3H^2O$. C'est un corps à réaction très alcaline, déliquescent, qui absorbe le gaz carbonique de l'air ([494]). Il fond à 582° ([477]).

On a isolé aussi ([495]) un periodate $I^2O^9K^5H$, ou $2IO^4K + KOH$, que l'on trouve dans les eaux mères de la préparation de l'iodate IO^4K et qui se précipite lorsqu'on y ajoute un peu d'acide azotique.

Enfin on a isolé un composé $I^2O^9K^4 + 9H^2O$, ou $IO^4K + KOH + H^2O$, que l'on considère ordinairement comme un véritable sel d'un acide : $I^2O^9H^4$ ($2IO^4H + H^2O$).

Magnus et Ammermüller ([491]) l'avaient préparé en évaporant jusqu'à cristallisation une dissolution de periodate traitée par la potasse, et lui avaient attribué la formule $I^2O^9K^4$. Ihre l'obtient en ajoutant du periodate pulvérisé à une dissolution alcoolique de potasse; le sel se sépare en aiguilles tricliniques, ayant la formule $I^2O^9K^4 + 9H^2O$, qui a été aussi vérifiée par Rammelsberg.

Ce corps devient anhydre dans une atmosphère sèche (en présence d'acide sulfurique). Par fusion, le sel desséché perd les huit neuvièmes de l'oxygène et laisse une masse : K^2O, K^2I^2, peut-être un oxyiodure.

Ce periodate se dissout dans l'eau (10 pour 100) à froid; la liqueur est faiblement alcaline. Si on la chauffe avec de l'iode, on obtient :

$$I^2O^9K^4 + I^2 = KI + 5IO^3K.$$

Dans les mêmes conditions, le chlore agit autrement :

$$5I^2O^9K^4 + 5Cl^2 = ClO^3K + 6IO^4K + 5KCl\ ([490]).$$

Au point de vue thermique, la neutralisation a été seule étudiée par Thomsen ([496]). Il a constaté qu'en ajoutant à une molécule d'acide periodique dissous IO^4H, successivement quatre molécules de potasse dissoute, on obtenait : $+5^{Cal},15$, $+21^{Cal},45$, $+5^{Cal},15$ et $+2^{Cal},50$; le dégagement de chaleur maximum se produit avec la seconde molécule, ce qui paraît indiquer que le rapport $IO^4H + 2KOH$, ou $I^2O^{12}K^4H^6$, ou $I^2O^9K^4, 3H^2O$, correspond à un véritable sel d'un acide periodique $I^2O^9H^4$ ou $2IO^6H^5 - 3H^2O$. Ce sel serait précisément la combinaison $I^2O^9K^4 + 9H^2O$ de Ihre.

Fluooxyiodure de potassium IO^2F^2K ([497]). — L'action de l'acide fluorhydrique sur l'iodate de potassium donne des cristaux incolores, en tables rhombiques, ayant la formule IO^2F^2K.

Ammermuller. An. Ph. Chem. Pogg. **28**-521-1835. — ([492]) Langlois. An. Ch. Ph. (5)-**34**-257-852. — ([493]) Lautsch. J. prakt. Chem. **100**-72-1867. — ([494]) Ihre. Om öf ner jodsyrans müttnigkapacitet orebro, 13-1869; Handbuch der anorg. Chem. Dammer, **2**-45-1894. — ([495]) Kimmins. J. Chem. Soc. **51**-356-1887; B. Soc. Ch. **49**-765-1888. — ([496]) Thomsen. Thermoch. Untersuch. **1**-244-1883. — ([497]) Veinland et Lauenstein Z. anorg. Chem. **20**-50-1899;

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Combinaisons du potassium avec le soufre. — Le potassium fournit cinq composés sulfurés différents ([498 à 504]) :

$$K^2S,\quad K^2S^2,\quad K^2S^3,\quad K^2S^4,\quad K^2S^5,$$

auxquels il faut joindre le sulfure acide KHS que l'on peut considérer comme jouant, par rapport au monosulfure K^2S, le même rôle que la potasse vis-à-vis de l'oxyde K^2O :

Les alchimistes savaient préparer un sulfure de potassium impur en fondant ensemble du carbonate de potasse et du soufre; c'était le *foie de soufre*, correspondant à peu près au pentasulfure K^2S^5. Mais c'est en 1817 que Vauquelin fit remarquer que sa constitution pouvait être celle d'un sulfure métallique.

MONOSULFURE DE POTASSIUM K^2S (S : 29,05; K : 70.95)

Il est impossible d'obtenir ce composé absolument pur.

Les procédés de préparation qui ont été indiqués reposent presque tous sur la réduction du sulfate de potassium par l'hydrogène ou par le charbon à haute température ([505 à 510]).

$$K^2SO^4 + 4H^2 = K^2S + 4H^2O \qquad K^2SO^4 + 4C = K^2S + 4CO.$$

Mais il est impossible d'éviter soit l'attaque des vases siliceux ([511-512]), si l'on opère dans des tubes de porcelaine, soit la production de polysulfures, si l'on se sert de creusets de charbon ou de creusets brasqués. En outre, la réduction est souvent incomplète et le produit peut retenir du sulfate ou du carbonate.

Dans l'industrie, on emploie de préférence la réduction du sulfate par le charbon à haute température dans un creuset de charbon ou un creuset brasqué, ou bien on cherche à éviter l'attaque de la silice des creusets en ajoutant au sulfate 50 pour 100 de son poids de sel marin. Le sulfure est alors mélangé de chlorure de sodium, mais il est moins attaquable par l'air. Le produit ainsi obtenu est ordinairement rouge brun. Le soufre donne aussi du monosulfure impur en réagissant sur la potasse au rouge.

Sabatier ([513]) l'a obtenu plus pur et coloré en rose (couleur chair) en calcinant rapidement, dans un courant d'hydrogène, l'hydrate $K^2S + 2H^2O$. Mais les nacelles siliceuses sont attaquées et le produit contient 20 pour 100 de silicates. Ces expériences ont été reprises par Bloxam ([514]). Hugot l'a préparé par l'action du soufre sur le potassium-ammonium ([515]).

Ber. Chem. Gesell. **30**-866-1897. — ([498]) Berthollet. An. Ch. **25**-253-1798. — ([499]) Gay-Lussac. An. Ch. **78**-87-1811; An. Ch. Ph. **6**-521-1817. — ([500]) Vauquelin. An. Ch. Ph. **6**-5-1817. — ([501]) Berzélius. Traité de chimie, **2**-69-1846. — ([502]) Berzélius. An. Ch. Ph. **20**-34-1822. — ([503]) Berthier. An. Ch. Ph. (2)-**22**-225-1823. — ([504]) Du Ménil. J. Chem. Ph. Schweig. **40**-341-1824. — ([505]) Berzélius. An. Ph. Chem. Pogg. **6**-458-1826. — ([506]) Gay-Lussac. An. Ch. Ph. (2)-**30**-24-1825. — ([507]) Stammer. An. Ph. Chem. Pogg. **82**-155-1851. — ([508]) Wittstock. An. Ph. Chem. Pogg. **55**-536-1842. — ([509]) Bauer. Sitz. Akad. Wien. **30**-285-1858; Jahresb. 116-1858. — ([510]) Schöne. An. Ph. Chem. Pogg. **131**-580-1867; Dissertation Berlin, 18-1867. — ([511]) Gossage et Matheson. Ber. Chem. Gesell. **22**-520 ᵃ-1889. — ([512]) Welton. Chem. Centr. Bl. 288-1878. — ([513]) Sabatier. An. Ch. Ph. (5)-**22**-25-1881. — ([514]) Bloxam. J. Chem. Soc. **77**-753-1900; B. Soc. Ch. **24**-758-1900. — ([515]) Hugot. C. R. **129**-588-1899. — ([516]) Vin-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Il est beaucoup plus facile de préparer le sulfure dissous ou hydraté, ce qui suffit dans bien des cas. On peut notamment [516] ajouter à une dissolution bouillante de sulfate de potassium, peu à peu, une quantité équivalente de sulfure de baryum en fragments ou pulvérisé. Le sulfate de baryum se dépose et on décante la dissolution de sulfure.

Ou bien on partage une dissolution de potasse en deux portions; on sature l'une par un courant d'hydrogène sulfuré, ce qui donne le sulfure acide : $KOH + H^2S = KHS + H^2O$

et on ajoute l'autre : $KHS + KOH = K^2S + H^2O$.

Propriétés. — Le sulfure anhydre K^2S est ordinairement une masse transparente ou translucide, d'une couleur rougeâtre ou rouge chair plus ou moins foncée, qui se présente en mamelons à peine cristallins. La coloration paraît due à des polysulfures, car les produits obtenus par évaporation des dissolutions ou dessiccation des cristaux d'hydrate sont presque incolores (Berthier, Sabatier).

Il fond au rouge et, en présence de l'air, brûle alors superficiellement, en se recouvrant bientôt d'une couche de sulfate qui arrête l'oxydation (Berzélius, Berthier). Point de fusion, 560° (Bloxam). Il est déliquescent à l'air humide et se dissout facilement dans l'eau avec absorption de chaleur. La liqueur est alcaline au tournesol.

Les dissolutions étendues se décomposent en partie et forment d'abord du sulfure acide : $K^2S + H^2O = KSH + KOH$

puis $KSH + H^2O = KOH + H^2S$

et dégagent de l'hydrogène sulfuré, produisant ainsi en sens inverse les deux réactions successives qui donnent naissance au sulfure dissous. L'équilibre entre ces réactions inverses dépend de la concentration et de la température. En outre, comme l'hydrogène sulfuré est gazeux, si les dissolutions sont en présence de l'air, ce gaz se dégage et s'élimine, de sorte que les dissolutions du monosulfure K^2S doivent donner finalement de la potasse et de l'hydrogène sulfuré, la potasse elle-même tendant à se carbonater. C'est ce qui se passe dans beaucoup d'eaux *sulfureuses* (sulfhydriques) minérales naturelles [517-520 et 509]. En outre ces liqueurs absorbent l'oxygène et produisent de l'hyposulfite et un polysulfure en se colorant en jaune [521] :

$$2K^2S + O + H^2O = 2KOH + K^2S^2$$
$$K^2S^2 + O^3 = K^2S^2O^3.$$

On peut s'en servir pour absorber l'oxygène d'un mélange gazeux, l'air par exemple. Les dissolutions des monosulfures dissolvent facilement le soufre en prenant la teinte jaune des polysulfures ; mais, pour les décolorer, il suffit d'agiter le liquide avec du cuivre, qui ramène le polysulfure à l'état de monosulfure.

CENT. C. R. **84**-701-1877. — [517] KOLBE. J. prakt. Chem. (2)-**4**-414-1871. — [518] THOMSEN. J. prakt. Chem. (2)-**5**-247-1872. — [519] ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **55**-556-1842. — [520] CLAESSON. J. prakt. Chem. (2)-**15**-218-1877. — [521] PRIWOZNICK. An. Chem. Pharm. Lieb.

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le permanganate de potassium oxyde les dissolutions dès la température ordinaire et donne du soufre et de l'acide sulfurique, ainsi que d'autres acides du soufre; à chaud le sulfure se change presque complètement en sulfate ([522]).

Les solutions de sulfure de potassium dissolvent le fer et le peroxyde de fer en se colorant en vert foncé (Selmi).

Elles précipitent un grand nombre de sels métalliques et souvent dissolvent, lorsqu'on les emploie en excès, le sulfure formé, pour donner un sulfo-sel soluble. Cela se produit surtout avec les métaux dont les sulfures sont riches en soufre (sulfacides). Les acides faibles donnent, avec les dissolutions de monosulfure, des réactions de partage limitées; mais les acides forts déplacent l'hydrogène sulfuré. Il n'y a pas dépôt de soufre, lorsque le monosulfure dissous ne contient pas de polysulfure.

Le monosulfure anhydre brûle dans la vapeur de trichlorure de phosphore, en donnant du chlorure de potassium et du sulfure de phosphore ([523]). La réaction est analogue avec le perchlorure.

Les dissolutions concentrées de monosulfure de potassium peuvent donner trois hydrates cristallisés ([510–513 et 524]).

$$K^2S + 12H^2O; \quad K^2S + 5H^2O; \quad K^2S + 2H^2O.$$

SULFURE ACIDE DE POTASSIUM $KSH = 72{,}21$ (H : 1.40; S : 44,39; K : 54,20)

Ce composé a été étudié anciennement par Gay-Lussac et Thénard ([524–525]), et par Berzélius ([526]), puis par Schöne ([510]), par Sabatier ([513]), et par Bloxam.

Gay-Lussac et Thénard l'obtenaient en chauffant, dans une cloche courbe, du potassium dans l'hydrogène sulfuré : $H^2S + K = KSH + H$.

Le produit est une masse vert jaunâtre ou brune, qui, d'après Sabatier, contient toujours des polysulfures.

Il en est de même (Sabatier) pour la substance jaunâtre préparée, suivant les indications de Berzélius, en faisant agir l'hydrogène sulfuré sec sur du carbonate de potassium anhydre chauffé dans une cornue.

Cependant Berzélius le décrit comme une masse blanche.

Bloxam le prépare par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le potassium dans l'éther.

Il vaut mieux saturer une dissolution de potasse concentrée avec de l'hydrogène sulfuré et faire cristalliser la liqueur incolore obtenue, soit par le froid, soit en évaporant dans un courant de gaz sulfhydrique. Les cristaux obtenus sont formés par un hydrate : $2KSH + H^2O$ d'après Schöne, $4KSH + H^2O$ d'après Sabatier. Cet hydrate est en lamelles parfaitement blanches. Enfin ce composé, chauffé vers 200°, dans un courant

164-46-1872. — ([522]) Hönig et Zatzek. Sitz. Akad. Wien. (2)-**88**-532. — ([523]) Baudrimont. An. Ch. Ph. (4)-**2**-19-1864. — ([524]) Gay-Lussac et Thénard. Recherches physico-chimiques. **1**-185-1811; An. Ch. **95**-165-1815. — ([525]) Vauquelin. An. Ch. Ph. **6**-5-1817. — ([526]) Berzélius. *Traité de chimie*, **2**-69-1846. — ([527]) Gernez. C. R. **64**-606-1867. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

d'hydrogène sulfuré, devient anhydre (Schöne-Sabatier), en se colorant un peu en jaune. Il fond à 455° (Bloxam).

C'est un corps amorphe, déliquescent, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, à réaction alcaline.

Au rouge, il fond en un liquide jaunâtre très mobile, puis devient rouge à plus haute température, et par refroidissement donne une masse cristalline rouge viande (Schöne), mais les vases siliceux sont toujours attaqués pendant cette fusion (Sabatier).

D'après Berzélius les dissolutions de sulfure acide ne s'altèrent pas par l'ébullition. Cependant Thénard, Schöne et d'autres ont constaté qu'elles perdaient de l'hydrogène sulfuré. D'après Gernez ([527]), même à froid la dissolution se transforme complètement en potasse par l'action d'un gaz inerte (hydrogène, azote) :

$$2\,KSH = K^2S + H^2S$$
$$K^2S + 2\,H^2O = 2\,KOH + H^2S$$

A l'air, ces liqueurs se colorent en jaune, en formant un polysulfure, un hyposulfite et de la potasse. Le soufre s'y dissout, mais en mettant de l'hydrogène sulfuré en liberté.

Les acides forts déplacent l'hydrogène sulfuré, sans dépôt de soufre s'il n'y a pas de polysulfures ([528]).

Par l'action du soufre ou de l'hydrogène sulfuré sur le sulfure acide KHS, Bloxam a obtenu des sulfures de formule

$K^4S^9 + X\,H^2O$, $K^4S^{10} + X\,H^2O$, $K^4S^8 + 6\,H^2O$, $K^4S^8 + 19\,H^2O$, K^4S^7 et K^4S^6.

BISULFURE DE POTASSIUM $K^2S^2 = 142{,}42$ (S : 45,02 ; K : 54,98)

C'est un corps assez mal défini. Berzélius l'obtenait soit en chauffant au rouge un mélange de 4 molécules de carbonate de potassium avec un peu moins de 7 atomes de soufre, soit en laissant s'oxyder à l'air une dissolution alcoolique de sulfure acide KSH jusqu'à ce qu'il commence à se former à la surface une couche d'hyposulfite, puis évaporant à siccité dans le vide : $2\,KSH + O = K^2S^2 + H^2O$.

Geigner ([529]) préfère réduire le bisulfate de potassium au rouge avec le charbon (2 molécules de bisulfate et au moins 7 atomes de carbone). C'est une masse d'un jaune orangé, très soluble dans l'eau qui se colore en jaune. La dissolution fixe l'oxygène de l'air et donne de l'hyposulfite. Les acides la décomposent avec dégagement d'hydrogène sulfuré et dépôt de soufre.

Dumont a décrit une combinaison cristallisée : K^2S^2, C^2H^6O ([530]).

TRISULFURE DE POTASSIUM $K^2S^3 = 174{,}48$ (S : 55,12 ; K : 44,88)

On peut obtenir le trisulfure, ou du moins un corps de composition

([528]) Bunge. Ber. Chem. Gesell. **3**-911-1870. — ([529]) Geigner. Handbuch anorg. Chem. Dammer. **2**-51-1894. — ([530]) Dumont. B. Soc. Ch. (3)-**6**-6-1891. — ([531]) Sabatier. An. Ch. Ph. (5)-

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

voisine en faisant fondre, au rouge sombre, un mélange intime de 4 molécules de carbonate de potassium et 10 atomes de soufre :

$$4CO^3K^2 + 10S = K^2SO^4 + 4CO^2 + 3K^2S^3.$$

ou bien en faisant passer des vapeurs de sulfure de carbone sur du carbonate de potassium chauffé au rouge; dans ce dernier cas, il se forme d'abord du sulfocarbonate : $2CO^3K^2 + 3CS^2 = 2K^2CS^3 + CO^2$, puis le sulfocarbonate donne un mélange de K^2S^3 et de C^2 (Berzélius, Schöne).

L'hydrogène sulfuré passant sur du sulfate de potassium chauffé au rouge donne aussi du trisulfure (Schöne), mais il contient toujours un peu plus de soufre. Schöne a obtenu des formules voisines de $K^2S^{3,5}$.

Sabatier ([551]) fait agir les vapeurs de sulfure de carbone sur le sulfate de potassium chauffé au rouge :

$$SO^4K^2 + 2CS^2 = 2CO^2 + K^2S^3 + S^2$$

mais ici encore la formule est voisine seulement de K^2S^3. On a trouvé ainsi $K^2S^{3,2}$.

Dans ce dernier cas, c'est une masse fondue d'un beau rouge, très hygroscopique, se recouvrant à l'air d'une couche opaque jaune verdâtre, formée de soufre et d'hyposulfite (Sabatier). Au rouge blanc, il se dégage du soufre (Berzélius).

La dissolution est brun jaune; elle se décolore à l'air, avec formation d'hyposulfite et précipitation d'un atome de soufre. Elle donne, avec les sels de plomb, un précipité rouge qui noircit rapidement (W. Muller) ([552]).

L'acide chlorhydrique en dégage de l'hydrogène sulfuré et laisse déposer lentement du polysulfure d'hydrogène H^2S^5 ([553]).

Fondu avec du carbonate, le trisulfure donne du bisulfure.

TÉTRASULFURE DE POTASSIUM $K^2S^4 = 206,54$ (S : 62,09; K : 37,91)

Berzélius le préparait soit par l'action directe du potassium sur le soufre, soit en faisant passer des vapeurs de sulfure de carbone sur le sulfate de potassium chauffé au rouge jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz carbonique. Cette dernière réaction a donné à Sabatier un produit de composition $K^2S^{3,2}$, plus voisin de K^2S^3 que de K^2S^4. Mais il est probable que la teneur en soufre de ces substances peut varier avec la température et les autres conditions de l'expérience.

Berzélius recommande encore l'action du soufre sur la moitié de son poids de carbonate de potasse, au rouge; cette réaction, d'après Schöne, donne un mélange de tétrasulfure et de sulfate; mais, d'après Berzélius, c'est un mélange de pentasulfure et de sulfate, et en le maintenant fondu dans un courant d'hydrogène sulfuré, il se transformerait de la manière suivante :

$$3K^2S^5 + K^2SO^4 + 4H^2S = 4K^2S^4 + 4H^2O + 4S.$$

Sabatier ([551]) préfère prendre comme point de départ le tétrasulfure hydraté que l'on obtient en dissolvant trois atomes de soufre dans une

22-56-1881. — ([552]) W. Muller. An. Ph. Chem. Pogg. **127**-404-1866. — ([553]) Rels. An.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

dissolution concentrée de monosulfure. Il faut chauffer dans un courant d'hydrogène pour tout dissoudre. On obtient une liqueur rouge qui, par évaporation dans le vide sec, laisse déposer de gros cristaux rouges (prismes clinorhombiques?) d'un hydrate $K^2S^4 + 2H^2O$, qui avait déjà été obtenu par Schöne sous forme de lamelles orangées, déliquescentes. Ces cristaux s'effleurissent dans le vide sec et donnent un autre hydrate jaune $K^2S^4 + 1/2H^2O$, que l'on peut déshydrater complètement en le chauffant dans un courant d'hydrogène sec au-dessous du rouge sombre. Sabatier obtient ainsi une masse translucide rouge hyacinthe, très altérable à l'air. L'analyse donnée par Sabatier montre que la composition est voisine de K^2S^4, cependant il y a quelques centièmes de sulfate de potassium, et la formule du sulfure obtenu serait plutôt $K^2S^{5,84}$.

Déjà Schöne avait décrit ce tétrasulfure comme une masse cristalline rouge brun, et Berzélius comme une masse jaune brun.

Ce tétrasulfure se décompose au rouge, en donnant vers 800 à 900° du soufre et du trisulfure; c'est sans doute ce qui explique que le produit obtenu par Sabatier ait eu comme composition $K^2S^{5,84}$ et que le même auteur ait obtenu, en chauffant sans doute à une température plus élevée que Berzélius, un sulfure $K^2S^{5,2}$, voisin de K^2S^5, en faisant réagir le sulfure de carbone sur le sulfate, réaction qui, d'après Berzélius, donne du tétrasulfure.

Chauffé à l'air, le tétrasulfure anhydre donne (Schöne) du soufre, de l'hydrogène sulfuré, du sulfite et de l'hyposulfite; puis, à une température plus élevée, du sulfate et de l'hyposulfate.

Chauffé avec un excès de soufre dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré, il donne (Berzélius) un sulfure K^4S^9, si l'on arrête l'opération lorsqu'il ne se dégage plus de soufre. C'est un mélange ou une combinaison de K^2S^4 et de K^2S^5.

L'hydrate rouge $K^2S^4, 2H^2O$, fondu dans un tube de verre, dégage de l'eau, de l'hydrogène sulfuré et des vapeurs de soufre; le résidu est brun foncé à chaud et jaune brun à froid.

Les dissolutions de l'hydrate rouge dégagent, par l'action des acides forts, de l'hydrogène sulfuré et laissent déposer trois atomes de soufre. A l'air elles donnent de l'hyposulfite et deux atomes de soufre.

Ces dissolutions concentrées, additionnées d'alcool à 90°, fournissent (Schöne) une huile brun rougeâtre, qui, en présence de l'alcool absolu, donnerait un hydrate $K^2S^4, 8H^2O$, ou peut être $K^2S^4, 2H^2O$.

Bloxam a décrit aussi les hydrates : $K^2S^4 + 3H^2O$ et $2K^2S^4 + 19H^2O$.

PENTASULFURE DE POTASSIUM $K^2S^5 = 238,6$ (S : 67,18; K : 32,81)

On peut le préparer soit à l'état anhydre, soit en dissolution.

Il suffit de mélanger un des sulfures précédents avec un peu plus de soufre que la quantité calculée et de chauffer en ayant soin d'atteindre au maximum le rouge sombre; si l'on dépassait cette température, on obtien-

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

drait une volatilisation d'une partie de soufre et par suite un sulfure inférieur (Berzélius, Schöne). On peut aussi chauffer du carbonate de potassium dans un courant d'hydrogène sulfuré sec jusqu'à ce que le liquide soit bien homogène, puis y ajouter quatre atomes de soufre pour une molécule de carbonate, en continuant l'action de l'hydrogène sulfuré. La potasse peut d'ailleurs remplacer le carbonate.

Enfin le procédé le plus simple consiste à chauffer dans un creuset le carbonate de potassium avec du soufre :

$$5\,K^2CO^3 + S^{12} = 2\,K^2S^5 + K^2S^2O^3 + 3\,CO^2,$$

mais le pentasulfure est alors mélangé d'hyposulfite et même de sulfate si la température s'élève trop :

$$4\,K^2CO^3 + S^{16} = 3\,K^2S^5 + K^2SO^4 + 4\,CO^2$$

et aussi de sulfures moins sulfurés provenant de la dissociation du pentasulfure. C'est ainsi que l'on prépare habituellement le *foie de soufre* des pharmaciens ([534]), que connaissaient déjà les alchimistes.

On peut d'ailleurs, surtout si l'on n'a pas trop chauffé, retirer de cette masse le pentasulfure en reprenant par l'alcool, qui ne dissout que le pentasulfure.

C'est un corps jaune brun sombre ou brun rougeâtre, déliquescent, soluble dans deux fois son poids d'eau froide, avec absorption de chaleur (H. Rose) ([519]). La solution possède une coloration jaune.

Les dissolutions peuvent s'obtenir en faisant bouillir avec du soufre, soit du carbonate, soit du sulfure acide (KSH) de potassium, ou bien en faisant digérer à froid un excès de soufre avec une dissolution d'un sulfure moins sulfuré.

Dreschel ([535]) dit l'avoir obtenu solide en faisant bouillir une dissolution alcoolique de sulfure acide avec du persulfure d'hydrogène, mais c'est alors un corps jaune cristallisé qui ne paraît pas identique aux produits précédents (peut-être un hydrate).

C. Hugot ([515]) l'a obtenu pur, cristallisé et jaune par l'action du soufre en excès sur le potassammonium à froid. Il est soluble dans l'ammoniaque liquide et absorbe le gaz ammoniac.

Le pentasulfure abandonne du soufre à partir de 600°.

Chauffé à l'air, il s'enflamme en donnant du gaz sulfureux et de l'hyposulfite.

Fondu dans un courant de vapeur d'eau, il fournit du sulfate, et l'hydrogène de l'eau donne de l'hydrogène sulfuré.

Fondu avec du soufre, il le dissout et l'abandonne par refroidissement.

Ses dissolutions aqueuses sont faiblement alcalines, brunes ou brun rouge; elles cèdent facilement aux métaux, à froid, quatre atomes de soufre, en se décolorant et en fournissant du monosulfure.

Chem. Pharm. Lieb. **256**-356-1890. — ([534]) Fordos et Gélis. C. R. **23**-211-1846; An. Ch. Ph. (3)-**18**-86-1846. — ([535]) Dreschel. J. prakt. Chem. (2)-**4**-20-1871. — ([536]) Berzélius. An.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Elles s'oxydent lentement à l'air en donnant du soufre, de l'hyposulfite et du carbonate. Le sulfure de carbone leur enlève du soufre. Les acides forts précipitent du soufre et dégagent de l'hydrogène sulfuré. Le pentasulfure d'antimoine s'y dissout en formant un sulfoantimoniate de potassium (Schöne, Dreschel).

Le foie de soufre et ses dissolutions sont utilisés en médecine et servent à préparer les bains de Barèges artificiels; on les utilise aussi pour obtenir le soufre précipité par les acides [536-537].

Gay-Lussac obtenait une substance très combustible (pyrophore de Gay-Lussac) en décomposant le sulfate de potassium par un grand excès de charbon. C'est probablement un mélange de polysulfure, de potasse et de charbon. Il en est de même du pyrophore de Homberg préparé avec l'alun de potasse.

Données et remarques générales au sujet des sulfures de potassium. — Le potassium présente une assez grande affinité pour le soufre, et une aptitude particulière à fixer une dose de soufre supérieure à celle qui correspond à sa valence normale (K^2S).

On peut donc obtenir le ou les sulfures par l'action du soufre sur la potasse ou ses divers sels, ou bien par réduction de ses oxysels sulfurés (sulfite, sulfate), soit au moyen du soufre, soit au moyen d'autres réducteurs tels que le carbone, l'oxyde de carbone, etc. [538].

La sulfuration va presque toujours plus loin que le terme normal K^2S et donne des polysulfures, à condition d'opérer à une température suffisamment élevée; en sens inverse, une température trop élevée décompose les polysulfures, dont la formation n'est par suite possible qu'entre certaines limites et donne lieu à des équilibres.

Beaucoup d'auteurs pensent que les polysulfures dissous, d'après la manière dont ils se comportent avec le mercure et l'iodure d'éthyle, doivent être considérés comme de simples dissolutions de soufre dans le sulfure normal K^2S [539 à 541]. La quantité de soufre dissous augmenterait avec la température suivant la relation :

$$S^t = S^0(1 + 0{,}000956\,t + 0{,}00000193\,t^2$$

S^0 et S^t étant la solubilité à 0° et à $t°$.

Les données thermiques relatives aux sulfures de potassium sont dues à Thomsen, Berthelot et Sabatier.

Les chaleurs de neutralisation sont :

KOH dissoute + H^2S dissous = KSH dissous.	$+7^{Cal},7$
KOH dissoute + KSH dissous = K^2S dissous.	$0^{Cal},0$

ce qui prouve que le monosulfure n'existe pas en dissolution étendue (2 litres pour K).

Mais cela n'arrive que pour une grande dilution. La valeur thermique

Ch. Ph. **20**-49-1822. — [537] Kemper. Ar. der Pharm. (3)-**1**-479-1872. — [538] Berthelot. C. R. **96**-502-1883. — [539] Bœttger. An. Chem. Pharm. Lieb. **223**-342-1884. — [540] Gentler. An. Chem. Pharm. Lieb. **226**-252-1884. — [541] Spring et Demarteau. B. Soc. Ch. (3)-

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

de la seconde réaction devient positive pour les liqueurs concentrées et augmente avec la concentration de la manière suivante :

$K^2S + 40H^2O$	$+24H^2O$	$+12H^2O$	$+4H^2O$	$+3H^2O$	$+2H^2O$	$+1H^2O$	$+0,5H^2O$
0^{Cal}	$+0^{Cal},04$	$+0^{Cal},06$	$+0^{Cal},11$	$+0^{Cal},19$	$+0^{Cal},21$	$+0^{Cal},24$	$+0^{Cal},58$	$+0^{Cal},47$

indiquent que le monosulfure existe (en partie dissocié cependant) dans les liqueurs étendues (Sabatier) ([342]).

La chaleur de dissolution du sulfure neutre K^2S dans un grand excès d'eau est, d'après Sabatier, $+ 10^{Cal},0$, mais ce nombre est un peu incertain ($+ 10^{Cal},6$, d'après Favre et Silbermann), et celle du sulfure acide : $+ 0^{Cal},77$ (Sabatier), à $+ 17^{0}$.

On en déduit, comme chaleur de formation à partir des éléments :

K^2 sol. $+ S$ sol. $= K^2S$ sol. $+ 97^{Cal},52$	K^2 sol. $+ S$ gaz. $= K^2S$ sol. $+ 100^{Cal},92$
K sol. $+ H$ gaz. $+ S$ sol. $= KSH + 61^{Cal},59$	K sol. $+ H$ gaz. $+ S$ gaz. $= KSH$ sol. $+ 64^{Cal},29$

Les chaleurs de dissolution des hydrates $K^2S + 2H^2O$ et $K^2S + 5H^2O$ sont respectivement, à $+ 16^{0}$ ou $+ 17^{0}$: $+ 1^{Cal},90$ et $- 2^{Cal},60$.

Il en résulte que l'on a :

K^2S sol. $+ 2H^2O$ sol. $= K^2S, 2H^2O$ sol. $+ 5^{Cal},24$	soit pour	H^2O sol. $+ 2^{Cal},62$
— $+ 2H^2O$ liq. $= K^2S, 2H^2O$ sol. $+ 8^{Cal},10$	—	H^2O liq. $+ 4^{Cal},05$
— $+ 2H^2O$ gaz. $= K^2S, 2H^2O$ sol. $+ 27^{Cal},42$	—	H^2O gaz. $+ 13^{Cal},71$
K^2S sol. $+ 5H^2O$ sol. $= K^2S, 5H^2O$ sol. $+ 12^{Cal},60$	—	H^2O sol. $+ 2^{Cal},52$
— $+ 5H^2O$ liq. $= K^2S, 5H^2O$ sol. $+ 19^{Cal},75$	—	H^2O liq. $+ 3^{Cal},95$
— $+ 5H^2O$ gaz. $= K^2S, 5H^2O$ sol. $+ 68^{Cal},05$	—	H^2O gaz. $+ 13^{Cal},61$

$K^2S, 2H^2O$ sol. $+ 3H^2O$ sol. $= K^2S, 5H^2O$ sol. $+ 7^{Cal},56$	soit pour	H^2O sol. $+ 2^{Cal},45$
— $+ 3H^2O$ liq. $= K^2S, 5H^2O$ sol. $+ 11^{Cal},65$	—	H^2O liq. $+ 3^{Cal},88$
— $+ 3H^2O$ gaz. $= K^2S, 5H^2O$ sol. $+ 40^{Cal},63$	—	H^2O gaz. $+ 13^{Cal},54$

Les nombres de la dernière colonne sont presque identiques, dans les trois tableaux, ce qui indiquerait que la chaleur de dissolution $+ 10^{Cal},0$ trouvée pour le sulfure anhydre est trop faible.

Le sulfure acide hydraté $KSH + 0,5H^2O$ a pour chaleur de dissolution $+ 0^{Cal},62$, ce qui donnerait :

KSH sol. $+ 0,5H^2O$ sol. $= KSH, 0,5H^2O$ sol. $- 0^{Cal},57$	soit pour	H^2O sol. $- 1^{Cal},15$
— $+ 0,5H^2O$ liq. $= KSH, 0,5H^2O$ sol. $+ 0^{Cal},15$	—	H^2O liq. $+ 0^{Cal},50$
— $+ 0,5H^2O$ gaz. $= KSH, 0,5H^2O$ sol. $+ 4^{Cal},98$	—	H^2O gaz. $+ 9^{Cal},96$

Ce résultat paraît difficilement acceptable, attendu que l'hydrate ne perd de l'eau que vers 200°. Il est probable que la chaleur de dissolution trouvée pour le sulfure acide anhydre ($+ 0,77$) est beaucoup trop faible.

Comme polysulfures, Sabatier a étudié deux produits dont la composition était $K^2S^{3,2}$ et $K^2S^{3,84}$. Leurs chaleurs de dissolution dans l'eau étaient : pour le premier $+ 2^{Cal},80$ à $+ 20^{0}$, et pour le second $+ 1^{Cal},20$ à $+ 16^{0}$. De ce dernier nombre et de ses expériences de décomposition, il déduit, pour la chaleur de formation du trisulfure :

$$K^2 \text{ sol.} + S^{3,2} \text{ sol.} = K^2S^{3,2} \text{ sol.} + 110^{Cal},10.$$

1-511-1889. — ([342]) Sabatier. An. Ch. Ph. (5)-**22**-45-1881. — ([343]) Kessler. An. Ph. Chem.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

et pour le tétrasulfure :

$$K^2 \text{ sol.} + S^{5,84} \text{ sol.} = K^2S^{5,84} \text{ sol.} + 112^{Cal},10,$$

ce qui, par différence, conduirait à $+ 12^{Cal},58$ pour la fixation de 2,2 S sol. sur K^2S solide, soit $+ 5^{Cal},70$ par atome de soufre pour passer du monosulfure au trisulfure, et à $+ 2^{Cal},0$ pour la fixation de 0,64 S solide sur $K^2S^{3,2}$ solide, soit $+ 3^{Cal},13$ par atome de soufre du trisulfure au tétrasulfure, mais ces données sont un peu incertaines.

Les hydrates $K^2S^4 + 0,5H^2O$ et $K^2S^4, 2H^2O$ paraissent mieux définis. Leurs chaleurs de dissolution sont $- 2^{Cal},24$ et $- 7^{Cal},50$, vers 12°.

Combinaisons du potassium avec l'oxygène et le soufre. — Ces composés, qui correspondent aux oxacides de soufre, seront étudiés dans l'ordre suivant :

Hyposulfite : $K^2S^2O^3$; *Hydrosulfite* : $K^2S^2O^4$; *Sulfites* : $KHSO^3$, K^2SO^3, $K^2S^2O^5$; *Sulfates* : $KHSO^4$, K^2SO^4, $K^2S^2O^7$; *Persulfate* : $K^2S^2O^8$; *Dithionate ou hyposulfate* : $K^2S^2O^6$; *Trithionate* : $K^2S^3O^6$; *Tétrathionate* : $K^2S^4O^6$; *Pentathionate* : $K^2S^5O^6$.

HYPOSULFITE DE POTASSIUM $K^2S^2O^3 = 190,42$ (S : 33,67; O : 25,21; K : 41,12)

Ce sel prend naissance dans un grand nombre de réactions : Kessler [343] l'obtient en faisant bouillir une dissolution de sulfite neutre de potassium avec de la fleur de soufre.

Ou bien (Döpping) [344], (Kessler), on ajoute par petites portions une dissolution chaude de bichromate de potassium à une dissolution aqueuse chaude de pentasulfure de potassium (foie de soufre), en ayant soin, après chaque addition, d'attendre que le bichromate introduit soit complètement réduit et que la liqueur soit devenue verte. Il se produit de l'hyposulfite de potassium, du sesquioxyde de chrome et de la potasse.

Il se forme encore, lorsqu'on traite par un courant de gaz sulfureux, une dissolution de foie de soufre ou simplement de la potasse dans laquelle on a dissous du soufre.

Dreschel [345] l'obtient en faisant réagir le pyrosulfate $K^2S^2O^7$ sur une solution alcoolique de sulfure acide KSH.

Enfin Berzélius a depuis longtemps signalé que les dissolutions alcooliques de polysulfures donnent, par oxydation à l'air, à froid, de l'hyposulfite.

Il ne se produit pas pendant la combustion de la poudre au salpêtre [338]. Il forme avec l'eau au moins deux hydrates, et c'est ordinairement à l'un de ces deux états d'hydratation qu'on l'obtient dans les préparations précédentes.

L'un d'eux est sous forme de gros prismes clinorhombiques transparents à quatre pans (hydrate prismatique), dont la formule est

Pogg. **74**-249-1848. — [344] Döpping. An. Chem. Pharm. Lieb. **46**-172-1843. — [345] Dre-

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

$(K^2S^2O^5)^5, H^2O$ (Kessler, Rammelsberg, Fock et Klüss, Wyrouboff) ([546 à 548]), très solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool, qui deviennent anhydres à 200°.

Cet hydrate est inaltérable à l'air quand il est bien exempt de potasse, mais il s'oxyde rapidement dans le cas contraire.

D'après Döpping, les eaux mères des cristaux précédents laissent déposer d'autres cristaux sous forme de colonnes à 6 pans ou de fines aiguilles, dont la formule serait $K^2S^2O^5 + H^2O$, qui perdent leur eau déjà à 100°. Kessler n'a pu reproduire cet hydrate, mais Berthelot en a fait l'étude thermique.

Döpping et Kessler ont décrit aussi un autre hydrate : $2\,K^2S^2O^5 + 5\,H^2O$ ou $5\,K^2S^2O^5 + 5\,H^2O$, sous le nom de cristaux octaédriques.

Enfin Mathieu Plessy ([549]) a décrit un hydrate $K^2S^2O^5 + 2\,H^2O$, mais Kessler pense qu'il est identique au précédent et a pour composition : $5\,K^2S^2O^5 + 5\,H^2O$.

Le sel anhydre est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Par la chaleur, il noircit et donne du pentasulfure et du sulfate entre 450° et 470° ([550 et 551]). Au rouge, il y a départ de soufre et formation de sulfures moins sulfurés.

La chaleur spécifique du sel anhydre est 0,197 (entre 20° et 100°), soit 18,7 pour une molécule.

Les chaleurs de dissolution, d'après Berthelot ([552]), sont : pour le sel anhydre, $-4^{Cal},56$, et pour l'hydrate $K^2S^2O^5, H^2O$, $-6^{Cal},015$.

En admettant pour la neutralisation de l'acide hyposulfureux par la potasse le même nombre que pour l'acide sulfureux ($+31^{Cal},8$ pour 2 KOH dissous), on obtient :

$$K^2 \text{ sol.} + S^2 \text{ sol.} + O^5 \text{ gaz.} = K^2S^2O^5 \text{ sol.} + 266^{Cal},48.$$

La chaleur de formation de l'hydrate serait très faible : $+1,57$ pour H^2O liq., à peine supérieure à la chaleur de solidification (1,45) de la molécule d'eau combinée.

HYDROSULFITE DE POTASSIUM $K^2S^2O^4 = 206,42$ (S : 31.06; O : 31.00; K : 37,95)

Moissan ([553]) l'a préparé en faisant réagir l'anhydride sulfureux sous pression réduite sur l'hydrure de potassium KH :

$$S^2O^4 + 2\,KH = H^2 + K^2S^2O^4.$$

Le sel anhydre formé est blanc; dissous dans l'eau, il laisse, par évaporation à l'abri de l'air, de fines aiguilles transparentes ou de petits cristaux aciculaires groupés en étoiles. Ce composé présente des propriétés réductrices très énergiques.

Sulfites de potassium. — Le bisulfite ou sulfite acide $KHSO^5$, qui a été

schel. J. prakt. Chem. (2)-**5**-367-1872. — ([546]) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **56**-296-1842. — ([547]) Fock et Klüss. Ber. Chem. Gesell. **22**-3096-1889. — ([548]) Wyroubоff. B. Soc. Min. **13**-152-1890. — ([549]) Plessy. An. Ch. Ph. (5)-**11**-182-1844. — ([550]) Berthelot. C. R. **96**-146-1883. — ([551]) Pape. An. Ph. Chem. Pogg. **122**-408-1864. — ([552]) Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**9**-157-1876. — ([553]) Moissan. C. R. **135**-647-1902. — ([554]) Berthollet. An. Ch. **2**-54-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

décrit par Marignac et Rammelsberg, est considéré, depuis les recherches de Berthelot (1885), comme un métasulfite $K^2S^2O^5$ anhydre ou hydraté. On ne connaîtrait donc, à l'état solide, anhydres ou hydratés, que le sulfite neutre K^2SO^3 et le métasulfite $K^2S^2O^5$.

SULFITE DE POTASSIUM $K^2SO^3 = 158,56$ (S : 20,24 ; O : 50,51 ; K : 49,44)

On le prépare en suivant encore la méthode simple donnée par Berthollet[554] et par Fourcroy et Vauquelin[555]. On sature par un courant de gaz sulfureux la moitié d'une dissolution, privée d'air, de potasse ou de carbonate de potasse concentrée et l'on ajoute l'autre portion, puis on laisse évaporer dans le vide ou dans une atmosphère d'azote. Il se forme un hydrate cristallisé qui se déshydrate complètement à 120° et laisse le sel anhydre en petits prismes hexagonaux.

C'est un corps déliquescent, à saveur amère.

Par la chaleur il décrépite et laisse dégager un peu de gaz sulfureux et du soufre, puis, au rouge, donne un mélange de sulfate et de monosulfure (Vauquelin, Muspratt). D'après Röhrig[556] et d'après Berthelot[557], il ne se dégage pas d'anhydride sulfureux, à moins que l'air n'intervienne.

A froid, il absorbe l'oxygène de l'air et donne du sulfate ; calciné avec du charbon, il se change en monosulfure.

Les agents réducteurs agissent sur sa dissolution : le protochlorure d'étain en donnant du sulfure d'étain ; l'acide chlorhydrique et le zinc, de l'hydrogène sulfuré ; la grenaille de zinc fournit de l'hydrosulfite[558].

La dissolution aqueuse de sulfite neutre est décomposée en partie par l'acide chlorhydrique en formant du chlorure et du bisulfite ; en sens inverse, l'acide sulfureux dissous déplace partiellement l'acide chlorhydrique du chlorure de potassium dissous.

On a signalé deux hydrates différents :

$K^2SO^3 + H^2O$ se précipite par addition d'alcool dans les dissolutions concentrées[559].

$K^2SO^4 + 2H^2O$ s'obtient par évaporation à froid des dissolutions dans le vide sec ou à l'abri de l'air (Marignac, Muspratt)[560], en octaèdres orthorhombiques, à réaction alcaline. Ils fournissent, pour 1 gramme, un abaissement du point de congélation de l'eau de 0°,285, soit 45,1 pour l'abaissement moléculaire[161].

La chaleur de neutralisation, mesurée par Berthelot[557], est à + 15° :

$$SO^2 \text{ dissous} + 2\,KOH \text{ dissoute} = K^2SO^3 \text{ dissous} + 51^{Cal},84$$
$$SO^2 \text{ dissous} + KOH \text{ dissoute} = KHSO^3 \text{ dissous} + 16^{Cal},60$$

d'où l'on déduit, pour l'action de la seconde molécule de potasse sur le bisulfite de potassium *formé à l'instant même* :

$$KHSO^3 \text{ dissous} + KOH \text{ dissoute} = K^2SO^3 \text{ dissous} + 15^{Cal},24.$$

1789. — [555] Fourcroy et Vauquelin. An. Ch. **24**-254-1797. — [556] Röhrig. J. prakt. Chem. (2)-**37**-219-1888 ; B. Soc. Ch. **49**-933-1888. — [557] Berthelot. An. Ch. Ph. (6)-**1**-75-1884. — [558] Schützenberger. C. R. **69**-196-1869. — [559] Danson. J. Chem. Soc. **2**-205-1850. — [560] Muspratt. An. Chem. Pharm. Lieb. **50**-261-1844. — [561] Bernhardi. N. J. Pharm. Troms-

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

La chaleur de dissolution ([561 à 565]) du sulfite neutre anhydre est $+ 1^{Cal},44$ (Berthelot) à $+ 12^{0}$.

La chaleur de formation à partir des éléments est $+ 267^{Cal},32$ pour K^2SO^3. L'hydrate K^2SO^3, H^2O aurait pour chaleur de dissolution : $- 1,75$ à $+ 18^{0}$ ou $+ 1,10$ à $+ 12^{0}$ (Berthelot).

MÉTASULFITE DE POTASSIUM $K^2S^2O^5 = 222,42$ (S : 28,85; O : 55,97; K : 35,20)

Rammelsberg et Marignac ([564–565 et 527]) avaient considéré comme un bisulfite ou sulfite acide une poudre cristalline blanche, formée de petits cristaux clinorhombiques, qui se produisent lorsqu'on sursature avec du gaz sulfureux une dissolution concentrée de carbonate de potassium ou de potasse et qu'on précipite ensuite par l'alcool absolu. Cette poudre peut être lavée à l'alcool, puis, par dissolution dans l'eau, elle donne une dissolution sursaturée qui peu à peu laisse déposer des cristaux orthorhombiques, à réaction neutre. Ces cristaux perdent lentement de l'anhydride sulfureux à l'air; il en est de même de leurs dissolutions lorsqu'on y fait passer un gaz inerte. Leur composition serait : $KHSO^3$. La chaleur les décompose dès 190° :

$$6\,KHSO^3 = K^2S^2O^5 + 2\,K^2SO^4 + 2\,SO^2 + 3\,H^2O.$$

A plus haute température, il se forme du sulfate et un polysulfure ([566]). L'abaissement du point de congélation (pour 1 gramme dans 100 grammes d'eau), est 0,270, soit pour l'abaissement moléculaire 32,5 ([161]).

D'autre part, Muspratt ([563]) avait obtenu plus anciennement un autre sel appelé anhydrosulfite, en saturant de gaz sulfureux une dissolution concentrée et bouillante de carbonate de potassium (qu'on peut remplacer par du bicarbonate, de la potasse, ou, industriellement par un mélange de sulfate de potassium et d'hydrate de chaux) ([567]). Ce composé, étudié aussi par Marignac, est en petites écailles clinorhombiques. Il se dissout lentement dans l'eau, mais non dans l'alcool. Sa formule est $K^2S^2O^5$. On pourrait donc le considérer comme un anhydride du précédent $KHSO^3$, dont deux molécules en s'unissant avec élimination d'eau donneraient $K^2S^2O^5$. Dès la température ordinaire, d'après Musspratt et d'après Röhrig, il perd du gaz sulfureux et se change en sulfite K^2SO^3; au rouge sombre, on a :

$$2\,K^2S^2O^5 = 2\,K^2SO^4 + SO^2 + S.$$

Cependant Berthelot n'a pas pu reproduire, même en opérant à température assez basse, le bisulfite $KHSO^3$; les produits qu'il a préparés, suivant les indications de Rammelsberg, contiennent toujours moins d'hydrogène qu'il attribue à de l'eau interposée. Ces corps, chauffés à 120°, deviennent tout à fait anhydres et ont alors la composition $K^2S^2O^5$, et sans aucune perte de gaz sulfureux. Ils sont donc formés simplement

dorff, **9**-2-14-1824; Handb. anorg. Chem. Dammer. **2**-55-1894. — ([562]) Hartog. C. R. **109**-179-1889. — ([563]) Hartog. Am. J. Pharm. **20**-3-1890; Chem. Centr. Bl. **2**-200-1890. — ([564]) Rammelsberg. Ann. Ph. Chem. Pogg. **67**-245-1846. — ([565]) De Marignac. An. Min. (5)-**12**-52-1857. — ([566]) Geuther. An. Chem. Pharm. Lieb. **224**-218-1884; B. Soc. Ch. **40**-574-1885.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

par de l'anhydro-sulfite retenant des traces d'eau. En outre cet anhydro-sulfite, bien desséché à 120°, préparé soit à froid soit à chaud, ne perd pas de gaz sulfureux même à 150°, comme devrait le faire, semble-t-il, un véritable sulfite acide; au rouge sombre, et bien entendu à l'abri de l'air, il donne :

$$2\,K^2S^2O^5 = 2\,K^2SO^4 + SO^2 + S.$$

Berthelot considère ce composé comme un *métasulfite* ou un *pyrosulfite*, sel de l'acide *métasulfureux* ou *pyrosulfureux* $H^2S^2O^5$.

La dissolution récente du bisulfite véritable, préparé par le mélange de deux molécules de gaz sulfureux dissous et de deux molécules de potasse, se transforme peu à peu en une dissolution de métasulfite identique à celle qu'on obtient par dissolution du métasulfite solide. Ce changement correspond à $+ 5^{Cal},2$. La dissolution du métasulfite absorbe $- 11^{Cal},40$. Sa chaleur de formation à l'état solide à partir des éléments est $+ 364,32$ pour $K^2S^2O^5$.

Sulfates de potassium. — L'acide sulfurique SO^4H^2 étant diacide donnera un sulfate neutre K^2SO^4 et un sulfate acide $KHSO^4$.

En outre, il possède la faculté de se souder à lui-même avec élimination d'eau, pour former des acides polysulfuriques qui sont encore des diacides, notamment l'acide disulfurique ou pyrosulfurique $S^2O^7H^2$ qui fournira un pyrosulfate neutre $K^2S^2O^7$ et un pyrosulfate acide KHS^2O^7. Il semble que l'octosulfate neutre $K^2S^8O^{25}$ se rapporte encore au même type.

Enfin il existe un assez grand nombre de combinaisons qu'il est peut-être plus logique de considérer comme des composés d'addition :

$K^3H(SO^4)^2$, ou $K^2SO^4 + KHSO^4$
$KH^3(SO^4)^2$, ou $KHSO^4 + SO^4H^2$
$K^4H^2(SO^4)^3$, ou $2K^2SO^4 + SO^4H^2$ ou $K^2SO^4 + 2KHSO^4$
$K^2H^6(SO^4)^4, 3H^2O$ ou $K^2SO^4 + 3SO^4H^2 + 3H^2O$ ou $2KHSO^4 + 2SO^4H^2 + 3H^2O$.

SULFATE DE POTASSIUM $K^2SO^4 = 174,36$ (S : 18,39; O : 36,70; K : 44,91)

État naturel. — On rencontre ce sulfate dans les laves des volcans, c'est la *glasérite* du Vésuve ([568]). Les eaux des volcans en contiennent de petites quantités (environ 0,15 pour 100) à l'état libre. Mais on le rencontre surtout dans les mines de sel gemme de Stassfurt, à l'état de combinaisons avec le sulfate ou le chlorure de magnésium ou bien le sulfate de calcium :

Kaïnite : $K^2SO^4 + MgSO^4 + MgCl^2 + 6H^2O$
Schönite : $K^2SO^4 + MgSO^4 + 6H^2O$
Polyhalite : $K^2SO^4 + MgSO^4 + 2CaSO^4 + 2H^2O$
Krugite : $K^2SO^4 + MgSO^4 + 4CaSO^4 + 2H^2O$.

Historique. — Le sulfate de potassium (neutre ou acide), se formant par la réaction de l'acide sulfurique sur le salpêtre, dut être remarqué lorsqu'on prépara pour la première fois l'eau-forte, dont on attribue l'in-

— [567]) Bocke et Roberts. Ber. Chem. Gesell. **20**-29-1887. — ([568]) Dana. Syst. of. Min. **5**-615;

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

vention à Geber. Les alchimistes du XIVe siècle l'avaient caractérisé dans le résidu de cette préparation. La formation du sulfate par la réaction de l'huile de vitriol sur le carbonate de potasse fut signalée par Boyle et par Glauber ([569]). On le désignait sous le nom de *tartre vitriolé*, d'*arcanum duplicatum*, de *sel polychreste de Glaser*, de *sel de duobus*, de *nitre vitriolé*.

Préparation. — Depuis quelques années, l'industrie retire de grandes quantités de sulfates de potassium en traitant méthodiquement les sels de Strassfurt (Voy. p. 185).

On peut prendre comme point de départ la kiésérite naturelle $MgSO^4 + H^2O$, toujours plus ou moins mélangée de carnallite KCl, $MgCl^2$, $6H^2O$ et même de sylvine KCl. Le principe est le suivant : on mélange à chaud des dissolutions de 2 molécules de kiésérite et de 2 molécules de sylvine. Il se produit de la schönite : $K^2SO^4 + MgSO^4 + 6H^2O$ qui cristallise, tandis que le chlorure de magnésium reste dissous.

Cette schönite (artificielle ou naturelle) est alors traitée, en présence de l'eau et à une plus haute température sous pression, par 3 molécules de sylvine ou chlorure de potassium :

$$K^2SO^4 + MgSO^4 + 6H^2O + 3KCl = 2K^2SO^4 + (KCl, MgCl^2, 6H^2O);$$

il se fait du sulfate de potassium et de la carnallite; le sulfate moins soluble se dépose le premier ([570]).

La kaïnite : $K^2SO^4 + MgSO^4 + MgCl^2 + 6H^2O$ peut aussi être changée en schönite : $K^2SO^4 + MgSO^4 + 6H^2O$, et par suite en sulfate de potassium par plusieurs méthodes, notamment en chauffant sa dissolution.

La schönite ou la kaïnite peuvent encore être calcinées avec de la chaux, ce qui donne du sulfate de potassium, de la magnésie et du sulfate de calcium.

La schönite, mélangée à du charbon, fournit :

$$2(K^2SO^4 + MgSO^4) + C = 2K^2SO^4 + 2MgO + 2SO^2 + CO^2.$$

Ces méthodes ont été variées de bien des manières.

On a proposé aussi de séparer le magnésium de la schönite par un courant de gaz ammoniac qui précipite peu à peu la magnésie ([571]).

On peut encore prendre comme point de départ la sylvine, ou chlorure de potassium impur, dont la dissolution donne, avec le sulfate d'ammoniaque (solutions très concentrées), un précipité de sulfate de potassium; ou traiter la carnallite par le sulfate de magnésium et le sulfate de calcium, calciner le sulfate double produit et reprendre par l'eau ([572]).

Les autres procédés, actuellement délaissés consistaient à utiliser le résidu de la préparation de l'acide nitrique au moyen de l'action de l'acide sulfurique sur l'azotate de potassium. Mais depuis que le nitrate de soude naturel du Chili a remplacé le nitrate de potasse pour la préparation de l'acide nitrique, cette méthode n'est plus industrielle.

Handb. anorg. Chem. DAMMER. **2**-56-1894. — ([569]) Handbuch anorg. Chem. DAMMER. **2**-56-1894. — ([570]) GRÜNEBERG. Ber. Chem. Gesell. **14**-1179-1881. — ([571]) DUPRÉ. Chem. Centr. Bl. (2)-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

On utilisait aussi la réaction de l'acide sulfurique sur le chlorure de potassium.

L'industrie retirait encore une grande quantité de sulfate de potassium du traitement des eaux des mers et de l'exploitation des cendres de varechs; dans ce cas, les cristaux étaient souvent souillés d'une assez grande quantité de sulfate de sodium, ces deux sulfates formant des sulfates doubles avec facilité.

Enfin le feldspath orthose, chauffé au rouge avec la moitié de son poids de chaux et la moitié de son poids de plâtre, donne, par lessivage, du sulfate de potassium ([573]).

Indiquons, pour mémoire, comme mode de formation : l'oxydation des sulfures, hyposulfites, sulfites de potassium, et l'action de l'acide sulfurique sur la potasse ou sur un sel de potassium formé par un acide faible ou volatil (sulfure, carbonate, etc.).

Propriétés. — C'est un sel, ordinairement anhydre, cristallisant en prismes orthorhombiques affectant généralement la forme d'un prisme hexagonal terminé par une double pyramide hexagonale avec les angles suivants :

$mm = 73^{0}28'$, $b^{1/2}b^{1/2} = 131^{0}8'$, $e^{1}e^{1} = 59^{0}36'$, $g^{3}g^{3} = 112^{0}22'$; quelquefois les cristaux sont rhomboédriques. Leurs propriétés cristallographiques et optiques ont été déterminées ([574] à [578] et [200]).

D = 2,6232 (Karsten). — 2.625 (Filhol). — 2,636 (Watson). — 2,644 (Penny). — 2,622 (Kopp).
$D_{50,9}$ = 2.658 (Schröder). — 2,656 (Joule et Playfair).
D_{16^0} = 2,645 (Stolba).
D_{20^0} = 2.666 (Retgers).
$D_{210,8}$ = 2,655 (Favre et Valson — Schiff). $D_{20^0} = 2,670 \pm 0,01\ t$ ([131]).

Leur saveur est amère et légèrement salée.

Les cristaux deviennent phosphorescents par la pression ou le frottement ([579]).

Ils décrépitent par la chaleur, puis fondent sans décomposition à 1075° (V. Meyer et Riddle, Boussingault) ([135] et [581]), ou 1066°,5 (Heycock et Neville) ([580]), ou 1059° (Mc Crae) ([156]).

Gay-Lussac ([142]) a déterminé la solubilité du sulfate de potassium :

Elle croît proportionnellement à la température, pour chaque degré, de 0,1741.

Mulder ([582]), puis Andréä ([141]) ont donné des tables plus complètes.

La formule suivante résume les données d'Andréä :

$$S = 9,219 + 0,19304\,(t - 10) - 0,0003083\,(t - 10)^{2}.$$

509-1895. — ([572]) Schmidthorn et Jarves. Ber. Chem. Gesell. **20**-268°-1887; B. Soc. Ch. **34**-621-1880. — ([573]) Tilgham. Handb. anorg. Chem. Dammer. **2**-57-1894. — ([574]) Mitscherlich. An. Ph. Chem. Pogg. **18**-169-1830; **58**-468-1843. — ([575]) Pasteur. C. R. **26**-304-1848. — ([576]) Descloizeaux. An. Min. (5)-**14**-559-1858. — ([577]) Rammelsberg. Neueste Forschungen. Leipzig, 54-1857; Handbuch anorg. Chem. Gmelin-Kraut. **2**-44-45-1886. — ([578]) Tutton. Z. Kryst. **24**-1-1895. — ([579]) Tchougaef. J. Soc. Ph. Ch. Russe, **32**-837-1900; B. Soc. Ch. **26**-458-1901. — ([580]) Heycock et Neville. J. Chem. Soc. **67**-160-1895. — ([581]) Boussingault. An.

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Moller ([583]) a donné 7,51 pour 100 à 0°, et Girardin : 8,5 pour 100. Nordenskjöld ([584]) a proposé la formule :

Log. $S = -1{,}1061 + 0{,}8117\left(\frac{t}{100}\right) - 0{,}5245\left(\frac{t}{100}\right)^2$ —. Il trouve 9,1 à + 5° et 26,2 à + 100°.

Etard ([585]) propose la formule : $\overset{1630}{00}\,S = 7{,}5 + 0{,}107\,t$

et Blarez ([586]) $\overset{300}{00}\,S = 8{,}5 + 0{,}12\,t$

La dissolution aqueuse saturée bout à 101°,5 (Gay-Lussac), à 101°,7 (Griffith), à 102°,25 (Mulder), à 103° (Kremers) ([580]), et contient pour 100 parties d'eau : 26,33 de sel (Gay-Lussac), 26,70 (Mulder).

Kremers ([587]) donne les densités de diverses dissolutions. Gerlach ([170]) a publié des nombres très voisins, à + 15°.

La dissolution saturée à 12° contient, pour 100 parties d'eau, 10,58 de sel, et a une densité de 1,0716 (Struve) ([588]); à 15°, elle contient 11,01 de sulfate pour 100 d'eau, et sa densité est 1,0831 (Gerlach); à 18°,75, 100 parties d'eau dissolvent 10,74 de sel, et la densité est 1,0798 (Karsten) ([589]).

Pour les dissolutions de faible concentration, jusqu'à 2,5 pour 100 de sel, la formule suivante : $D_s = d + 0{,}00816\,p$ donne la densité D_s de la dissolution, connaissant la densité d de l'eau et le poids p de sel dissous dans 100 parties d'eau ([590]).

Kremers a déterminé la dilatation de ces dissolutions ([591]).

L'abaissement du point de congélation de l'eau, pour 1 gramme de sel et 100 grammes d'eau, est de 0,201 (Rudorff) ([208]), de 0,224 (de Coppet ([592]), Raoult ([593] et [161])). L'abaissement moléculaire, d'après ce dernier nombre est 39.

Le point de congélation de la dissolution aqueuse saturée est — 1°,9 ([594]).

Le sulfate de potassium est insoluble dans une dissolution de potasse d'une densité de 1,35 ([595]). Il est difficilement soluble dans une dissolution d'acétate de potassium (Stromeyer). Il se dissout plus facilement que dans l'eau pure dans les dissolutions de sulfate de sodium, de magnésium et de cuivre, sans doute par suite de la formation de sulfates doubles (Pfaff).

76 parties de glycérine peuvent dissoudre une partie de ce sel ([596]).

De tous les sels de potassium c'est le moins soluble dans l'ammoniaque liquide ([170]).

Il est complètement insoluble dans l'alcool absolu. Avec l'alcool étendu d'eau, la solubilité augmente proportionnellement à la température ([145]).

Ch. Ph. (4)-**12**-427-1867. — ([582]) Mulder. Scheickund Verhandel. 49-1864; Handbuch anorg. Chem. Dammer. **2**-59-1894. — ([583]) Moller. An. Ph. Chem. Pogg. **117**-386-1862. — ([584]) Nordenskjöld. An. Ph. Chem. Pogg. **136**-309-1869. — ([585]) Etard. C. R. **106**-208-1888. — ([586]) Blarez. C. R. **112**-939-1891. — ([587]) Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **96**-59-1855. — ([588]) Struve, Z. Chem. (2)-**5**-523. — ([589]) Karsten. Ph. der Chem. Berlin, 85-1845; Handb. Anorg. Chem. Gmelin-Kraut. **2**-46-1886. — ([590]) Mac Gregor. Chem. N. **62**-225-1890. — ([591]) Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **114**-41-1861. — ([592]) De Coppet. An. Ch. Ph. (4)-**25**-535-1872. — ([593]) Chroustchoff. C. R. **131**-883-1900. — ([594]) Rüdorff. An. Ph. Chem. Pogg. **122**-337-1864. — ([595]) Liebig. An. Pharm. **11**-262-1834. — ([596]) Vogel. N. Rep. für Pharm. **15**-557; Jahresb. 191-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Schiff ([127]) a déterminé cette solubilité pour des alcools de diverses concentrations.

L'indice de réfraction d'une dissolution est $\mu = 0{,}248$, soit pour la molécule : 45,1 ([156]).

La chaleur spécifique du sel solide est 0,19011 entre 15° et 98° ([206]), ou 0,196 entre 15° et 45° ([597]), soit pour la molécule : 55,1 à 54,1.

Une dissolution contenant K^2SO^4 pour 200 molécules d'eau a une chaleur spécifique de 0,940 vers 18° ([155]).

Marignac ([207]) a fait des mesures pour plusieurs concentrations :

La chaleur de dissolution du sulfate de potassium est $-6^{Cal},58$ (Thomsen) à 18°, $-6^{Cal},29$ (Pickering) ([598]). D'après Berthelot, elle est donnée par la formule :

$$-6^{Cal},58 + 0{,}075\,(t - 15)\ ([599]).$$

La chaleur de neutralisation de 2 KOH dissoute par SO^4H^2 dissous est :

$$+31^{Cal},40 - 0{,}06\,(t - 20)\ ([600]).$$

On en déduit :

$$S\ sol. + O^4\ gaz. + K^2\ sol. = K^2SO^4\ sol. + 338^{Cal},04$$

et : $SO^4H^2\ sol. + K^2\ sol. = K^2SO^4\ sol. + H^2\ gaz. + 144^{Cal},80$,

soit pour K... $+ 72^{Cal},40$.

Pelouze a signalé un hydrate de sulfate de potassium qui se forme en laissant s'oxyder à l'air une dissolution de sulfite et d'hyposulfite. Il aurait pour formule $K^2SO^4 + H^2O$.

Ogier ([601]) a obtenu un hydrate moins hydraté $K^2SO^4 + 1/2\,H^2O$.

Le sulfate anhydre K^2SO^4 résiste à l'action de la chaleur jusqu'au delà de son point de fusion (1075°).

Il peut être réduit vers 500° par l'hydrogène, qui donne un mélange de potasse et de sulfure acide, lequel forme ensuite du monosulfure et de l'hydrogène sulfuré.

Le charbon ne réagit qu'à l'abri de l'air et à une très haute température ([602 et 603]) ; l'oxyde de carbone donne du monosulfure et de l'anhydride carbonique ([604]). Le fer très divisé donne au rouge sombre de la potasse, du protoxyde et du protosulfure de fer. Le sel ammoniac le transforme au rouge en chlorure de potassium ([605 et 606]). Le soufre, au rouge, donne du trisulfure et du gaz sulfureux (Berthelot).

Le sel pulvérisé absorbe les vapeurs d'anhydride sulfurique très lentement à froid et l'anhydride se dégage par la chaleur ([607]).

Avec l'acide fluorhydrique ([608]), il donne un fluosulfate : $K^3H^3F^2S^2O^8$ ou $K^2SO^4 + KHSO^4 + 2HF$. Il se combine avec le trifluorure d'antimoine et donne : $K^2SO^4 + SbF^3$ ([609]).

1867. — ([597]) Kopp. An. Chem. Pharm. Lieb. (3)-**1**-289-1864. — ([598]) Pickering. Chem. N. **51**-98-1885; J. Chem. Soc. **47**-98-1885; B. Soc. Ch. **50**-117-1888. — ([599]) Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**29**-505-1883. — ([600]) Berthelot. An. Ch. Ph. (6)-**1**-97-1884. — ([601]) Ogier. C. R. **82**-1055-1876. — ([602]) Berthelot. An. Ch. Ph. (6)-**21**-597-1890. — ([603]) D'Heureuse. An. Ph. Chem. Pogg. **75**-255-1848. — ([604]) Boudouard. B. Soc. Ch. **25**-284-1901. — ([605]) Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **74**-568-1848. — ([606]) Nicholson. Chem. N. **26**-147-1872. — ([607]) Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **38**-122-1836. — ([608]) Weinland et Alfa. Ber. Chem. Gesell. **31**-125-1898; B. Soc. Ch. **20**-499-1898. — ([609]) De Haen. Chem. Centr. Bl. **1**-176-1889. — ([610]) Hensgen. Ber. Chem.

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

A froid, le gaz chlorhydrique n'attaque pas le sulfate de potassium; la réaction commence à peine à 100°; à 360° elle est très nette, mais partielle; au rouge naissant la substitution est complète ([610 et 611]). En dissolution, l'addition des acides forts le transforme en sulfate-acide ([612]).

Bourgoin ([526]) a étudié les particularités de l'électrolyse des dissolutions.

Usages. — Le sulfate de potassium servait d'intermédiaire pour la préparation de la potasse par le procédé Leblanc. Il est utilisé pour la fabrication de l'alun de potasse, des verres. On l'emploie aussi en médecine.

SULFATE ACIDE DE POTASSIUM $KHSO^4 = 136,21$

(S : 23,53; O : 46,98; H : 0,74; K : 28,74)

Ce sel a été remarqué pour la première fois en 1754 par Rouelle qui l'obtenait en faisant agir l'acide sulfurique sur le sulfate neutre.

On le rencontre dans certains produits volcaniques. C'est la *misénite* du Vésuve ([613]) (grotte del Solfo à Miseno, près de Naples).

On l'obtient en faisant évaporer une dissolution contenant une molécule de sulfate neutre et au moins une molécule et demie d'acide sulfurique ([614]), et ajoutant aux cristaux obtenus un excès d'acide sulfurique, ou bien en traitant une molécule de chlorure de potassium solide par une molécule d'acide sulfurique concentré, ou encore le salpêtre par l'acide sulfurique à molécules égales ([615]). D'après Jacquelain, les cristaux sont rhomboédriques. D'après Marignac ([616]), ils sont orthorhombiques en forme de tables ou d'octaèdres, avec les angles suivants :

$$a^1a^1 = 132^0 \qquad a^2a^2 = 96^038' \qquad b^{1/2}b^{1/2} = 142^044'.$$

D'après Wyrouboff, ce sel est dimorphe : orthorhombique et clinorhombique ([617-618]).

D = 2,163 (Jacquelain). D = 2,305 (Schröder). D = 2,478 (Joule et Playfair). Leur saveur est très amère et leur réaction au tournesol très acide.

La solubilité a été déterminée par Kremers ([619]).

	0°	20°	40°	100°	
100 parties d'eau dissolvent.	36,27	51,44	67,50	121.60	parties de sel.

Le point d'ébullition de la solution saturée est 105° (Griffith), 108° (Kremers) ([619]).

L'abaissement du point de congélation de l'eau, pour 1 gr. de sel et 100 gr. d'eau, est 0°,384, soit, pour la molécule : 34,8 ([161]).

La chaleur spécifique du sel solide est 0,244 ([597]) entre 19° et 51°, soit pour la molécule 33,2.

H. Rose a obtenu un hydrate $KHSO^4 + H^2O$, en ajoutant $KHSO^4$ à une

Gesell. **9**-1671-1876. — ([611]) Prescott. Chem. N. **36**-178-1877. — ([612]) Kane. An. Chem. Pharm. Lieb. **19**-1-1836. — ([613]) Scacchi. J. prakt. Chem. **55**-54-1852. — ([614]) Jacquelain. An. Ch. Ph. **70**-511-1839. — ([615]) Heransgeiber. Mag. Pharm. Geiger. **9**-251-1825. — ([616]) De Marignac. An. Min. (5)-**9**-6-1856. — ([617]) Wyrouboff. B. Soc. Min. **7**-5-1884; B. Soc. Ch. **41**-654-1884. — ([618]) Handb. anorg. Chem. Gmelin-Kraut, II. **1**-49-1886. — ([619]) Kremers.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

quantité d'eau chaude insuffisante pour tout dissoudre, et filtrant à chaud; l'hydrate se sépare par refroidissement. Senderens a décrit un autre hydrate : $KHSO^4 + 0{,}5H^2O$ ([620]).

Le sel $KHSO^4$ fond à 190° (Jacquelain), à 200° (Mitscherlich), à 210° (Schultz). Il forme une huile claire qui, à froid, se prend en une masse dure, blanche et transparente.

Au rouge vif, il fournit de l'acide sulfurique, de l'anhydride sulfureux, de l'oxygène de l'eau et laisse pour résidu du sulfate neutre.

Au-dessus de la température de la fusion il se comporte comme l'acide sulfurique libre et réagit sur beaucoup de sels (NaCl, $MgSO^4$, $ZnSO^4$) en donnant des sulfates doubles. Aussi attaque-t-il beaucoup de minéraux tels que les silicates, qui ne seraient désagrégés par l'acide sulfurique qu'à une température supérieure à celle de l'ébullition de cet acide; on s'en sert, pour la même raison, pour nettoyer les objets en platine.

L'oxyde de carbone le réduit au rouge blanc, en donnant du gaz carbonique et du gaz sulfureux ([621]).

Il se combine avec le trifluorure d'antimoine et donne : $KHSO^4 + SbF^3$ ([622]). La dissolution d'une partie de sel dans une demi-partie d'eau bouillante se prend par le refroidissement en une masse d'aiguilles de $KHSO^4$; si l'on a employé une plus grande quantité d'eau, il se forme un sulfate contenant d'autant moins d'acide qu'il y a plus d'eau, et cela jusqu'à une certaine limite (Geiger). En liqueurs très étendues, on obtient du sulfate neutre même en présence d'un grand excès d'acide; l'eau froide, en grand excès, décompose donc le sel en acide et sulfate neutre. Il en est de même de l'alcool bouillant. L'étude thermique de ce composé rend compte de ces phénomènes : La chaleur de dissolution du sulfate acide $KHSO^4$ solide (pour $330H^2O$) est, vers + 15°, de $-3^{Cal},23$ ([623]). D'après Thomsen ([624]), elle varie notablement avec la dilution de la liqueur; vers + 19° :

Avec $20H^2O$: $-5^{Cal},91$,	$50H^2O$: $-3^{Cal},97$,	$100H^2O$: $3^{Cal},94$	
$200H^2O$: $-3^{Cal},80$,	$400H^2O$: $-3^{Cal},53$,	$800H^2O$: $3^{Cal},14$	

Berthelot donne, pour les chaleurs de neutralisation, vers 15° :

$$2KOH \text{ diss.} + SO^4H^2 \text{ diss.} = K^2SO^4 \text{ diss.} + 31^{Cal},70 = 2 \times 15{,}85$$
$$KOH \text{ diss.} + SO^4H^2 \text{ diss.} = KHSO^4 \text{ diss.} + 14^{Cal},60$$

par suite :

$$KHSO^4 \text{ diss.} + KOH \text{ diss.} = K^2SO^4 \text{ diss.} + 17^{Cal},10$$
$$\text{et } K^2SO^4 \text{ diss.} + SO^4H^2 \text{ diss.} = 2KHSO^4 \text{ diss.} - 2^{Cal},50$$

Ainsi la formation du sulfate neutre dissous au moyen du bisulfate dissous et de la potasse *dégage* plus de chaleur ($+17^{Cal},10$) que la neutralisation de $1/2\ SO^4H^2$ par KOH dissous ($+15{,}85$).

Aussi les variations de la chaleur de dissolution négative du bisulfate,

An. Ph. Chem. Pogg. **92**-497-1854. — ([620]) Senderens. B. Soc. Ch. (3)-**2**-728-1889. — ([621]) Stammer. An. Ph. Chem. Pogg. **82**-136-1851. — ([622]) Fröhlich. Chem. Centr. Bl. **1**-176-1891. Ber. Chem. Gesell. **24**-170-1891. — ([623]) Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**4**-106-1875. — ([624]) Thomsen.

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

qui devient moindre lorsque la dilution augmente, doit-elle s'expliquer par la dissociation de plus en plus complète de ce bisulfate et la formation du sulfate neutre lorsque la dilution augmente. Il en résulte que les liqueurs contiennent une certaine dose de sulfate neutre qui coexiste avec l'acide libre, et qui, en fait, se sépare des dissolutions par le refroidissement. Cette dissociation varie d'ailleurs avec la température ([625]).

Mais elle doit diminuer aussi en présence d'un excès d'acide sulfurique qui donne plus de stabilité au bisulfate ([626]) : elle diminue également en présence d'un excès de sulfate neutre; elle augmente enfin, lorsqu'on fait croître la dilution, ce qui est bien d'accord avec les expériences de Thomsen sur les variations de la chaleur de dissolution du sel solide avec la dilution.

On déduit encore des nombres qui précèdent :

$$SO^4H^2 \text{ sol.} + K \text{ sol.} = KHSO^4 \text{ sol.} + H \text{ gaz.....} + 79^{Cal},20$$

et comme on a, pour le sulfate neutre :

$$SO^4H^2 \text{ sol.} + K^2 \text{ sol.} = K^2SO^4 \text{ sol.} + H^2 \text{ gaz.....} + 144^{Cal},80$$

il en résulte que, pour l'*état solide des sels*, la première réaction dégageant $+ 79^{Cal},20$, la seconde donne seulement $+ 144,80 - 79,20$ soit $+ 65^{Cal},60$. Des deux hydrogènes salifiables de l'acide sulfurique, c'est le premier qui *paraît* le plus acide, contrairement à ce qui arrive pour l'état dissous. A partir des éléments, on a :

$$K \text{ sol.} + H \text{ gaz.} + S \text{ sol.} + O^4 \text{ gaz.} = KHSO^4 \text{ sol.} + 275^{Cal},24.$$

DISULFATE OU PYROSULFATE NEUTRE DE POTASSIUM $K^2S^2O^7 = 254,42$

(S : 25,20; O : 44,02; K : 30,77)

Industriellement, on obtient ce sel comme produit intermédiaire de la préparation de l'anhydride sulfurique. Le bisulfate $KHSO^4$, vers 500° à 520°, cède de l'eau et donne le pyrosulfate neutre $K^2S^2O^7$ qui ne se décompose ensuite qu'au rouge sombre en donnant l'anhydride SO^3 et le sulfate neutre ([627]).

Berthelot l'obtient en chauffant ensemble le sulfate neutre avec un excès d'anhydride sulfurique, puis fondant ensuite la masse à 180° dans un courant de gaz carbonique ([626]).

Beaucoup d'autres procédés ont été signalés, notamment : Faire réagir la chlorhydrine sulfurique SO^3HCl sur le sulfate neutre (Schiff, Schulze).

Traiter une molécule de sulfate neutre par une molécule d'acide sulfurique concentré, et fondre à 400° dans un courant d'air, jusqu'à ce que la masse donne un liquide limpide ([628-629]). Cette méthode revient d'ailleurs aux précédentes.

Chauffer ensemble le sulfate acide et le chlorosulfate :

$$KSO^3Cl + KHSO^4 = HCl + K^2S^2O^7$$

ou bien le chlorure de pyrosulfuryle et le sulfate neutre :

$$SO^2ClOH + K^2SO^4 = HCl + K^2S^2O^7.$$

Jacquelain l'a préparé en évaporant des dissolutions de sulfate acide, mais ce résultat a été contesté ([614]).

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Ce sont des aiguilles incolores dont la densité est 2,277 et le point de fusion 210° (Jacquelain). C. Schultz-Sellack donne plus de 300° pour le point de fusion.

Dans très peu d'eau, il peut se dissoudre sans décomposition et se déposer par cristallisation, mais avec beaucoup d'eau, il se transforme rapidement en sulfate acide $KHSO^4$ plus ou moins dissocié.

Au contact du sulfure acide de potassium il donne de l'hyposulfite :

$$K^2S^2O^7 + KHS = K^2S^2O^5 + KHSO^4 \text{ (Dreschel).}$$

Sa dissolution dans l'eau indique nettement sa transformation en sulfate acide. Au début, on observe une absorption de chaleur de $-1^{Cal},91$, c'est la chaleur de dissolution. Puis le thermomètre remonte, et il se dégage $+0^{Cal},58$ par suite de la formation de $2KHSO^4$ (626). La transformation : $K^2S^2O^7$ sol. $+ H^2O$ sol. $= KHSO^4$ sol. dégage $+3^{Cal},33$.

Disulfate ou pyrosulfate acide de potassium $KHS^2O^7 = 216,27$. — C. Schultz-Sellack l'a obtenu sous forme de prismes fondant à 168°, en dissolvant le sel neutre dans l'acide sulfurique fumant, il paraît former avec le fluorure de potassium une combinaison $K^3HF^2S^2O^7 + H^2O$ ou $2KF + KHS^2O^7 + H^2O$ obtenue par l'action du sulfate de potassium neutre ou acide sur l'acide fluorhydrique. Cette combinaison fluorée est insoluble dans l'eau (631).

Octosulfate neutre de potassium $K^2S^8O^{25} = 754,78$. — On le prépare en chauffant longtemps du sulfate neutre avec un grand excès d'anhydride sulfurique et séparant les cristaux de l'anhydride fondu (630).

Sulfates acides de potassium. — 1° $K^3H(SO^4)^2$ ou $K^2SO^4 + KHSO^4$. — Lorsqu'on laisse évaporer la dissolution aqueuse du sulfate acide ordinaire $KHSO^4$, il se dépose d'abord des cristaux de sulfate neutre, puis de cette combinaison $K^3H(SO^4)^2$, et à la fin des cristaux de sulfate acide $KHSO^4$ (616). Ce sont des cristaux clinorhombiques. Rose l'a obtenu aussi par évaporation d'une solution de l'hydrate $KHSO^4 + H^2O$ (632).

2° $KH^3(SO^4)^2$ ou $KHSO^4 + SO^4H^2$. — C. Schultz-Sellack l'a préparé en fondant ensemble une molécule de sulfate neutre et un peu moins de trois molécules d'acide sulfurique concentré, puis faisant cristalliser dans une dissolution sulfurique très acide. Cristaux fondant à 95° (633).

3° $K^4H^2(SO^4)^3$ ou $2K^2SO^4 + SO^4H^2$ ou $K^2SO^4 + 2KHSO^4$. — On l'obtient en dissolvant le sulfate neutre dans une dissolution sulfurique.

4° $K^2H^6(SO^4)^4 + 3H^2O$ ou $K^2SO^4 + 3SO^4H^2 + 3H^2O$ ou $2KHSO^4 + 2SO^4H^2 + 3H^2O$. — Lescœur l'a préparé (635) en faisant dissoudre à chaud du sulfate neutre de potassium dans l'acide sulfurique concentré.

Thermoch. Untersuch. **3**-93-1883. — (625) Colson. C. R. **136**-566-1903. — (626) Berthelot. An. Ch. Ph. (4)-**30**-455-1873. — (627) Baum. Ber. Chem. Gesell. **20**-752e-1887. — (628) C. Schultz-Sellack. Ber. Chem. Gesell. **4**-111-1871. — (629) H. Schulze. Ber. Chem. Gesell. **17**-2706-1884; B. Soc. Ch. **44**-515-1885. — (630) R. Weber. Ber. Chem. Gesell. **17**-2497-1884; B. Soc. Ch. **44**-201-1885. — (631) Weinland et Alfa. Z. anorg. Chem. **21**-43-1899. — (632) Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **82**-549-1851. — (633) C. Schultz-Sellack. An. Ph. Chem. Pogg. **133**-137-1868. — (635) Lescœur. C. R. **78**-1044-1874. — (636) Rathke. An. Chem.

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

5° $K^3H^6(SO^4)^7$ ou $4K^2SO^4 + 3SO^4H^2$. — Berthelot l'obtient en dissolvant du sulfate neutre de potassium dans une molécule à une molécule et demie d'acide sulfurique concentré.

HYPOSULFATE OU DITHIONATE DE POTASSIUM $K^2S^2O^6 = 238,42$
(S : 26,89 ; O : 40,26 ; K : 52,84)

On peut le préparer en faisant digérer à chaud du bioxyde de plomb dans une dissolution concentrée de sulfate acide de potassium qui se change en sulfate et dithionate (636), ou bien en traitant le dithionate de baryum par le carbonate ou le sulfate de potassium, ou encore le dithionate de manganèse par la potasse.

La dissolution laisse déposer par évaporation des cristaux anhydres hexagonaux qui ont des facettes hémiédriques droites ou gauches et le pouvoir rotatoire. La dissolution est inactive (637, 638 et 200).

La chaleur de dissolution est $-15^{Cal},01$ (Thomsen) (638).

La neutralisation donne :

$2KOH$ dissous $+ S^2O^6H^2$ dissous $= K^2S^2O^6$ dissous $+ 27^{Cal},07$.

La chaleur de formation à partir des éléments est de $407^{Cal},30$.

On a décrit une combinaison $K^2S^2O^5F^2 + 3H^2O$, très instable, obtenue par l'action de l'acide fluorhydrique. C'est peut-être un composé d'addition : $K^2S^2O^6 + 2HF + 2H^2O$ (616).

TRITHIONATE DE POTASSIUM $K^2S^3O^6 = 270,48$ (S : 35,56 ; O : 35,49 ; K : 28,95)

Langlois, qui a découvert ce composé (639), l'obtenait en chauffant une dissolution de sulfite acide avec du soufre :

$$6KHSO^5 + S = 2K^2S^3O^6 + K^2SO^5 + 3H^2O.$$

Spring (640) l'obtient en versant goutte à goutte du chlorure de soufre dans une dissolution aqueuse de sulfite neutre :

$$3K^2SO^5 + S^2Cl^2 = K^2S^3O^6 + 2KCl + K^2S^2O^5.$$

Les autres modes de préparation sont basés sur la réaction suivante :

$$2K^2S^2O^5 + 3SO^2 = 2K^2S^3O^6 + S$$ (640, 641 et 642).

Le sel cristallise en prismes orthorhombiques (643) dont les angles sont :

$$mm = 108°46' \qquad e^1e^1 = 134° \qquad h^3h^3 = 140°55'.$$

La saveur est amère et salée. Il est neutre, inaltérable à l'air, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool (643).

Au rouge, il se décompose en soufre, gaz sulfureux et sulfate (Langlois)

Le monosulfure de potassium se fixe sur le trithionate en donnant deux molécules d'hyposulfite (Chancel et Diacon).

La dissolution n'est pas décomposée à froid par les acides étendus.

Pharm. Lieb. **161**-171-1872. — (637) Pape. An. Ph. Chem. Pogg. **139**-224-1870. — (637 *bis*) Bichat. C. R. **77**-1189-1873. — (638) Thomsen. Thermoch. Untersuch. **2**-259-1885. — (639) Langlois. C. R. **10**-461-1840. — (640) Spring. Ber. Chem. Gesell. **6**-1106-1875. — (641) Rathke. Jahresb. 164-1865. — (642) Chancel et Diacon. C. R. **56**-710-1863. — (643) De la Prévostaye. An. Ch. Ph. (3)-**3**-354-1841. — (644) Thomsen. Thermoch. Untersuch.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le brome agit suivant l'équation :

$$K^2S^3O^6 + 4Br^2 + 6H^2O = 2KBr + 3SO^4H^2 + 6HBr.$$

Cette réaction dégage $+ 74^{Cal},70$ pour l'état dissous.

La potasse chaude fournit du sulfite et de l'hyposulfite (Fordos et Gelis) : $2K^2S^3O^6 + 6KOH = K^2S^2O^3 + 4K^2SO^3 + 3H^2O$

La réaction dégage $+ 18^{Cal},50$ pour l'état dissous.

Ces deux équations, permettent de calculer la chaleur de formation à partir des éléments, pour le sel dissous : $+ 395^{Cal},80$.

La chaleur de dissolution étant $- 13^{Cal},15$ (Thomsen) (644) ou $- 13,02$ (Berthelot) (645), on trouve, pour l'état solide :

$$K^2 \text{ sol.} + S^3 \text{ sol.} + O^6 \text{ gaz.} = K^2S^3O^6 \text{ sol.} + 406^{Cal},80.$$

TÉTRATHIONATE DE POTASSIUM $K^2S^4O^6 = 302,54$ (S : 42,39; O : 31,73; K : 25,88)

Il s'obtient ordinairement en ajoutant peu à peu de l'iode à une dissolution concentrée d'hyposulfite de potassium;

$$2K^2S^2O^3 + I^2 = K^2S^4O^6 + 2KI.$$

Le tétrathionate se précipite. On le sépare de l'iodure de potassium entraîné en lavant à l'alcool absolu qui ne dissout que l'iodure.

Pour le purifier, on le redissout dans l'eau chaude et l'on ajoute de l'alcool à la dissolution (646). Par refroidissement, il se dépose de gros cristaux clinorhombiques (647). Ils sont stables lorsqu'ils sont bien exempts d'eau mère, sinon ils se décomposent en trithionate et soufre (543).

Par la chaleur, il donne du soufre, du gaz sulfureux et du sulfate. La potasse fournit, même à froid, en présence de l'eau, du sulfite et de l'hyposulfite (Fordos et Gélis) :

$$2K^2S^4O^6 + 6KOH = 5K^2S^2O^3 + 2K^2SO^3 + 3H^2O.$$

La chaleur de dissolution est $- 13^{Cal},15$, et la chaleur de formation, à partir des éléments :

$$K^2 \text{ sol.} + S^4 \text{ sol.} + O^6 \text{ sol.} = K^2S^4O^6 \text{ sol.} + 395^{Cal},2 \text{ (648)}.$$

Le tétrathionate est, par suite, moins stable que le tri- et le dithionate ($+ 407,3$ et $+ 406,8$), ce qui rend bien compte de la facilité avec laquelle il cède du soufre pour passer à l'état de trithionate.

PENTATHIONATE DE POTASSIUM $K^2S^5O^6 = 334,60$ (S : 47,91; O : 28,69; K : 23,40)

Curtius et Henkel (649) l'ont préparé en neutralisant la dissolution aqueuse d'acide pentathionique obtenue par la méthode de Wackenroder (650). Ils ont isolé aussi des cristaux d'un hydrate à deux molécules d'eau, puis à une seule molécule, enfin des cristaux anhydres. Mais il n'y a pas accord au sujet du degré d'hydratation. Lewes a trouvé une et deux molécules d'eau, Debus en a trouvé une et demie (651). Fock et Klüss (647)

3-256-1883. — (645) Berthelot. An. Ch. Ph. (6)-17-443-1889. — (646) Fordos et Gélis. An. Ch. Ph. (3)-28-455-1850. — (647) Fock et Klüss. Ber. Chem. Gesell. 23-2428-1890; B. Soc. Ch. (3)-4-656-1890. — (648) Thomsen. Thermoch. Untersuch. 2-264 et 3-256-1883. — (649) Curtius et Henkel. J. prakt. Chem. (2)-24-225-1881; 37-137-1888. — (650) Wackenroder. An. Chem. Pharm. Lieb. 60-189-1846. — (651) Debus. An. Chem. Pharm. Lieb.

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

déduisent de leurs analyses la formule : $2K^2S^5O^6 + 3H^2O$, composition trouvée aussi par Berthelot([632]). Enfin Schaw([633]) a obtenu une molécule d'eau. Dans tous les cas, le pentathionate est très instable et cède facilement au moins un atome de soufre pour donner du tétrathionate, si bien que l'acide pentathionique dissous, additionné de potasse ou d'acétate de potassium, donne toujours du soufre et du tétrathionate par évaporation, puis un mélange de tétrathionate et de pentathionate, et, seulement à la fin, de l'hydrate de pentathionate (Fock et Klüss). Les cristaux de cet hydrate sont orthorhombiques. La potasse étendue donne :

$$2K^2S^5O^6 + 6KOH = 5K^2S^2O^3 + 2K^2SO^3 + 3H^2O + 2S \text{ (Lewes)}([634])$$
ou — $= 2K^2S^2O^3 + 3K^2SO^3 + 3H^2O + 3S$ (Takamatsu et Smith)([635])
ou — $= 5K^2S^2O^3 + 3H^2O$ (Berthelot)([632]).

Le brome agit comme un oxydant énergique :

$$K^2S^5O^6 + 10Br^2 + 14H^2O = 5SO^4H^2 + 2KBr + 18HBr \text{ (Berthelot)}.$$

La chaleur de dissolution de l'hydrate serait $-13^{Cal},1$, d'après Berthelot, et la chaleur de formation à partir des éléments :

$$K^2 \text{ sol.} + S^5 \text{ sol.} + O^6 \text{ gaz.} + Aq = K^2S^5O^6 \text{ dissous} + 387^{Cal},2.$$

HEXATHIONATE DE POTASSIUM $K^2S^6O^6 = 566,66$

Debus([631]) croit avoir isolé ce sel en neutralisant par la potasse l'acide pentathionique de Walkenroder.

Tous ces sels des acides thioniques sont ordinairement représentés par les formules :

Dithionique.	Trithionique.	Tétrathionique.	Pentathionique.	Hexathionique.
SO^2-OK	SO^2-OK	SO^2-OK	SO^2-OK	SO^2-OK
SO^2-OK	S	S^2	S^3	S^4
	SO^2-OK	SO^2-OK	SO^2-OK	SO^2-OK

Debus a proposé les suivantes :

SO^2-OK	$O-SO^2-K$	$O-SO^2-SK$	$O-SO^2-S^2K$	$O-SO^2-S^3K$
SO^2-OK	$S-SO^2-OK$	$S-SO^2-OK$	$S-SO^2-OK$	$S-SO^2-OK$

PERSULFATE DE POTASSIUM $K^2S^2O^8 = 270,42$ (S : 23,71 ; O : 47,55 ; K : 28.95)

Ce sel a été obtenu d'abord par électrolyse avec diaphragme d'une solution saturée de sulfate acide([636]), mais il se prépare le plus ordinairement en précipitant une dissolution concentrée de carbonate de potassium par une dissolution concentrée de persulfate d'ammonium,

244-76-1888 ; B. Soc. Ch. **50**-566-1888 ; (3)-**1**-182-1889. — ([632]) Berthelot. An. Ch. Ph. (6)-**17**-458-1889. — ([633]) Schaw. J. Chem. Soc. **43**-351-1883 ; B. Soc. Ch. **41**-405-1884. — ([634]) Lewes. J. Chem. Soc. **39**-68 et **41**-500-1882 ; B. Soc. Ch. **38**-12-1882 ; Chem. N. **45**-184-1882. — ([635]) Takamatsu et Smith. J. Chem. Soc. 162-1882. — ([636]) Marshall. J.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ce dernier composé s'obtenant facilement par l'électrolyse du sulfate neutre d'ammonium dissous.

Il forme des cristaux anhydres du système triclinique, en forme de lamelles ou de petits prismes (657).

On l'emploie dans l'industrie pour la préparation des oxyalizarines (rouges de Bordeaux). Ses propriétés oxydantes, communes d'ailleurs à tous les persulfates, expliquent les réactions suivantes :

$$K^2S^2O^8 + 2KI = 2K^2SO^4 + I^2 \text{ (658)}$$
$$2K^2S^2O^8 + As^2O^3 + 2H^2O = As^2O^5 + 2K^2SO^4 + 2SO^4H^2 \text{ (659)}.$$

L'azotate d'argent donnerait un peroxyde d'argent Ag^2O^2 (660).

La chaleur de dissolution du sel dans l'eau est de $-14^{Cal},55$ à $+9^0$, et la chaleur de neutralisation de l'acide étendu par 2KOH dissous $+27^{Cal},40$ (661). On en déduit, à partir des éléments :

$$K^2 \text{ sol.} + S^2 \text{ sol.} + O^8 \text{ sol.} = K^2S^2O^8 \text{ sol.} + 448^{Cal},70.$$

Combinaisons du potassium avec le soufre, l'oxygène et l'iode. — Sérullas a préparé (485), en 1850, un composé cristallisé auquel il a attribué la formule $K^2I^4O^{11} + K^2S^2O^7$, qui serait sans doute un diiodate de potassium uni à une molécule de pyrosulfate neutre.

La formule adoptée par Sérullas a été contestée par Rammelsberg (487) qui a obtenu par ce procédé : $K^2I^4O^{11} + 4K^2S^2O^7$, puis : $K^2O, H^2O, (I^2O^5)^3 + 6K^2S^2O^7$; composé clinorhombique ($mm = 54^0 55$, $h^5h^5 = 92^0 10'$, $pm = 91^0 29'$, $ph^5 = 95^0 14'$). Marignac (662) a obtenu dans la même préparation des cristaux : $KIO^3 + KHSO^4$, formule confirmée par des recherches plus récentes de Blomstrand (663), qui opère en évaporant rapidement une dissolution contenant une molécule de pyrosulfate de potassium et une demi-molécule d'iodate.

Par l'action de l'iode sur le sulfure de potassium, on a isolé aussi un composé $K^2SO^3I^2$ qui n'est peut-être qu'une combinaison d'addition de 2KI et de SO^3. Cependant il paraît isomorphe avec le sulfate neutre K^2SO^4 (664).

Combinaisons du potassium avec le sélénium. — Les séléniures de potassium sont peu connus.

Berzélius (665) tenta de préparer le *monoséléniure* en fondant ensemble le sélénium et le potassium. Il obtint ainsi une masse gris d'acier qui se dissout dans l'eau en la colorant en rouge, et qui dégage de l'acide sélénhydrique par les acides. En employant un excès de potassium, il se produisait une réaction explosive. Berzélius indique aussi l'action du sélénium à chaud sur la potasse caustique ou le carbonate de

Chem. Soc. **59**-771-1891 ; B. Soc. Ch. **8**-57-1892. — (657) Fock. Z. Kryst. **21**-255-1895. — (658) Price. Z. Ph. Chem. **27**-474-1898. — (659) Grützner. Ar. der Pharm. **237**-705-1899. — (660) Marshall. Proc. Roy. Soc. Edinburgh, **23**-165-1897. — (661) Berthelot. An. Ch. Ph. 6, **26**-541-1892. — (662) De Marignac. An. Min. (5)-**9**-47-1856. — (663) Blomstrand. J. prakt. Chem. (2)-**40**-317-1889. — (664) Zinno. Chem. Centr. Bl. 579-1871. — (665) Berzélius. Traité

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

potassium, et celle du sélénium sur une dissolution concentrée de potasse, mais il se produit en même temps des composés d'oxydation.

Il signale enfin la réduction au rouge du séléniate par le charbon et par l'hydrogène, mais pense qu'elle produit des polysséléniures. Il ne donne d'ailleurs aucune analyse de ces produits.

Wœhler et Déan, puis Rothke ([666-667]) ont repris l'étude de la réduction du sélénite ou du séléniate par le charbon, mais il se produit un mélange de plusieurs séléniures. D'après Fabre ([668]), cette méthode donne en outre un produit mélangé de sélénite.

Fabre préfère déshydrater, dans un courant d'hydrogène sec, l'hydrate $K^2Se + 9H^2O$ qu'il obtient facilement par voie humide. Cependant le monoséléniure ainsi obtenu est toujours impur, à cause de l'attaque du verre.

Fonzes-Diacon ([669]) a préparé le monoséléniure par l'action directe du sélénium sur un excès de potassium dans un creuset en fer à couvercle vissé, chauffé au feu de coke. On laisse échapper à l'état de vapeurs l'excès de potassium. Il reste une masse cristalline blanche, rougissant rapidement à l'air, dont la densité est 2,851. C'est du monoséléniure K^2S presque pur, car son analyse a donné 49,2 pour 100 de sélénium et 48,7 de potassium au lieu de 50,05 et 49,97.

C. Hugot ([670]) a préparé le monoséléniure K^2Se et le tétraséléniure K^2Se^4 à l'état de pureté en faisant agir le sélénium sur le potassammonium AzH^3K. Le monoséléniure est parfaitement blanc et amorphe, le tétraséléniure est brun et cristallisé, et se dissout en colorant l'eau en violet. L'action de l'acide arsénique sur le monoséléniure donnerait un trisséléniure hydraté $K^2Se^5 + 2H^2O$ qui forme des aiguilles brunes ([671]). Fabre a préparé trois hydrates : $K^2S + 19H^2O$, $14H^2O$ et $9H^2O$. Fonzes-Diacon a pu reproduire seulement le dernier.

D'après Fabre, on a, pour la neutralisation :

$$KOH\ \text{diss.} + H^2Se\ \text{diss.} = KSeH\ \text{diss.} + 7^{Cal},14$$
$$KOH\ \text{diss.} + KSeH\ \text{diss.} = K^2Se\ \text{diss.} + 0^{Cal},38$$

ce qui prouve que le séléniure K^2Se n'existe qu'à l'état de traces en liqueurs étendues (2 litres pour K). Les phénomènes sont sans doute analogues à ceux observés avec les sulfures.

Les chaleurs de dissolution sont, d'après Fabre :

Pour K^2Se : $8^{Cal},54$; pour $K^2Se + 9H^2O$: $-19,2$; pour $K^2Se + 14H^2O$: $-20,44$; pour $K^2Se + 19H^2O$: $-29,5$, ce qui donne, pour le monosulfure anhydre, à partir des éléments :

$$K^2\ \text{sol.} + Se\ \text{sol. met.} = K^2Se\ \text{sol.} + 77^{Cal},20.$$

La fixation de 9 molécules d'eau solides sur le sel anhydre, pour

de chimie, **2**-210-1846; An. Ch. Ph. **9**-160 et 225-1818. — ([666]) Wœhler et Déan. An. Chem. Pharm. Lieb. **117**-5-1861. — ([667]) Rathke. An. Chem. Pharm. Lieb. **152**-181-1869. — ([668]) Fabre. An. Ch. Ph. (6)-**10**-490-1887. — ([669]) Fonzes-Diacon. Thèse Doctorat ès sciences. Paris, 15-1901. — ([670]) Hugot. C. R. **129**-299-1899. — ([671]) Clever et Muthmann. Z. anorg.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

former l'hydrate à $9H^2O$, correspond à $+15^{Cal}$, soit $+1^{Cal},66$ par molécule.

Pour passer de l'hydrate à $9H^2O$ à l'hydrate à $14H^2O$, puis à l'hydrate à $19H^2O$, on trouverait $-1^{Cal},19$ et $+0^{Cal},54$ par molécule solide.

Pour passer à l'hydrate à $19H^2O$ on aurait de même $-0^{Cal},42$ par molécule d'eau solide. Ces derniers résultats rendent peu probable l'existence des hydrates à 14 et $19H^2O$ (Fonzes Diacon).

Combinaisons du potassium avec le sélénium et l'oxygène. — On a décrit plusieurs sels dont la composition correspondrait à celle des oxysels sulfurés :

Sélénites : K^2SeO^3; K^2SeO^3, nH^2O; $KHSeO^3$; $KHSe^2O^5, H^2O$; *séléniates* : K^2SeO^4; $KHSeO^4$; *sélénio-hyposulfite* : K^2SeSO^3; *sélénio-trithionate* : $K^2Se^2SO^6$ (?); *perséléniate* $K^2Se^2O^8$ (?).

Sélénite neutre de potassium K^2SeO^3 est décrit en 1817 par Berzélius (673) comme un corps en petits grains cristallins, sans forme déterminable, ou comme une masse amorphe blanche qui fond au rouge en un liquide jaunâtre donnant, de nouveau, une masse blanche par refroidissement. Il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Nilson (674) attribue aux cristaux la composition $K^2SeO^3 + H^2O$ et la forme de prismes à quatre pans ou de tables. Il a été aussi étudié par Muspratt. On obtient ces sels en saturant la potasse par l'anhydride sélénieux.

Sélénite acide de potassium $KHSeO^3$ est en forme de plumes (Berzélius) ou de fils brillants comme de la soie (Muspratt). D'après Nilson il perd une molécule d'eau à 100°. Il est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Au rouge il laisse un résidu de sélénite neutre.

Le sel acide peut d'ailleurs s'unir à une molécule d'acide pour donner : $KHSeO^3 + SeO^3H^2$, que Berzélius décrit comme incristallisable et Nilson comme formant des prismes brillants. D'après Muthmann et Schafer (675) ce serait le sel acide hydraté d'un acide méta ou pyrosélénieux et sa formule serait : $KHSe^2O^5 + H^2O$. Il formerait des dérivés chlorés ou bromés ayant la formule suivante :

$$\begin{matrix} SeO-OK \\ \quad\diagdown O \\ SeO-Cl \end{matrix} + 2H^2O, \text{ que l'on pourrait d'ailleurs écrire :}$$

$$\begin{matrix} SeO-OK \\ \quad\diagdown O \\ SeO-OH \end{matrix} + HCl + H^2O \text{ ou } KHSeO^3 + H^2SeO^3 + HCl.$$

Séléniate de potassium K^2SeO^5, déjà signalé par Berzélius, s'obtient en oxydant le sélénium, l'anhydride sélénieux ou un séléniure

Chem. **10**-117-1895. — (672) Lenher. Am. Chem. Soc. **20**-555-1898; B. Soc. Ch. **22**-6-1899. — (673) Berzélius. Traité de Chimie **3**-164-1847. — (674) Nilson. B. Soc. Ch. **23**-261-1875. — (675) Muthmann et Schafer. Ber. Chem. Gesell. **26**-1008-1893; B. Soc. Ch. **10**-853-1895. —

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

métallique par l'azotate de potassium au rouge. Il est anhydre et isomorphe avec le sulfate[200] (orthorhombique)[574]. Sa solubilité est donnée par la formule : $\pm \frac{1000}{20} S = 52 + 0{,}025\,t$, d'après Etard[676]. 100 parties d'eau dissolvent 110,5 parties de sel à 0°,112, 8 à + 20° et 122,2 à + 100. Sa densité est 3,052 ou 3,065[677]. Il fuse comme le nitre sur les charbons rouges.

Le séléniate acide $KHSeO^4$ s'obtient par l'action de l'acide sur le sel neutre; il donne de gros cristaux orthorhombiques isomorphes avec le sulfate acide (Topsoë et Christiansen).

En faisant évaporer une dissolution de séléniate neutre avec de l'acide fluorhydrique, on obtient un composé $K^3HSe^2O^7F^2 + H^2O$, dont la formule pourrait être écrite : $K^2Se^2O^4 + KHSe^2O^4 + 2HF$[616].

En chauffant du sélénium avec une dissolution de sulfate neutre de potassium, on obtient soit un sélénio-hyposulfite K^2SeSO^3, soit un sélénio-trithionate $K^2Se^2SO^6$, qui correspondent aux hyposulfite et trithionate dans lesquels un ou deux atomes de sélénium auraient remplacé le soufre[678].

Persélèniate de potassium $K^2Se^2O^8$(?). — Il a été entrevu dans l'électrolyse d'une dissolution concentrée de séléniate neutre additionnée d'un petit excès d'acide sélénique[679].

Combinaisons du potassium avec le tellure. — Davy a obtenu le premier[680] des *tellurures de potassium* soit en fondant ensemble le potassium et le tellure, soit en réduisant au rouge sombre l'anhydride tellureux (10 parties) par 2 parties de potasse et une partie de charbon, soit encore en électrolysant une dissolution de potasse avec une cathode en tellure. Ces substances ne sont pas identiques comme aspect et comme composition, la première est grise, la seconde rouge de cuivre, la troisième a l'aspect du nickel. Berzélius indique l'action du tellure à l'ébullition sur une solution concentrée de potasse ou de carbonate, mais le tellurure contient alors du tellurite.

La liqueur, obtenue par l'action de l'acide tellurhydrique sur la potasse dissoute, à l'abri de l'air, est jaune. Les moindres traces d'oxygène la colorent en violet pourpre.

Par l'action du tellure sur le potassammonium, Hugot a préparé deux composés qui paraissent bien définis : 1° en présence d'un excès de métal K^2Te, corps amorphe, blanc, soluble dans l'eau, insoluble dans l'ammoniac liquéfié, n'absorbant pas le gaz ammoniac; 2° en présence d'un excès de tellure, K^2Te^5, brun foncé, cristallisé, soluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniac liquéfié, absorbant le gaz ammoniac.

(676) Etard. C. R. **106**-741-1888. — (677) Tutton. J. Chem. Soc. **71**-846-1897; B. Soc. Ch. **18**-1128-1897. — (678) Schaffgotsch. An. Ph. Chem. Pogg. **90**-66-1855. — (679) Deunis et Brown. J. Am. Chem. Soc. 23-358-1901; B. Soc. Ch. **26**-667-1901. — (680) Davy. Ph. T. Roy.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le sulfo-tellurure : $3K^2S + TeS^2$ s'obtient en saturant d'acide sulfhydrique une dissolution de tellurite neutre. Il est cristallisé (681).

Le bromure de potassium se combine avec les bromures de sélénium et de tellure (682 et 672). Wheeler (683) a obtenu des chloro-bromo, et iodotellurites tels que K^2TeCl^6. Muthmann et Schafer (675) ont préparé un bromure double K^2SeBr^6, ainsi que deux combinaisons : $KCl, 2SeO^2, 2H^2O$ et $KBr, 2SeO^2, 2H^2O$.

TELLURITES ET TELLURATES DE POTASSIUM

On a décrit : *des tellurites* K^2TeO^3; $KHTeO^3$; $KHTe^2O^5$, $1,5H^2O \cdot K^2H^4Te^6O^{15}$; *des tellurates* : K^2TeO^4, 2 et $5H^2O$; $KHTeO^4$, $1,5H^2O \cdot KHTe^2O^7$, $1,5H^2O$.

Berzélius a isolé un tellurite neutre anhydre K^2TeO^3 obtenu par fusion de l'anhydride tellureux avec la quantité correspondante de carbonate de potassium, en ayant soin d'élever peu à peu la température pour empêcher la projection de la masse. La composition a été déduite du volume de gaz carbonique dégagé (684).

Berzélius a préparé aussi le tellurite acide $KHTeO^3$ par la même méthode en présence d'une quantité moitié moindre de carbonate et reprenant par l'eau en ajoutant du tellurite neutre.

Le tellurite acide $KHTe^2O^5 + 1,5H^2O$, qui est peut-être un méta ou pyrotellurite : $TeO(OH)(OK) + 1,5H^2O$ acide, ou bien une combinaison $KHTeO^3 + TeO^2H^2 + 0,5H^2O$ (quadritellurite de Berzélius) s'obtient en décomposant le précédent par l'eau, ou bien en faisant bouillir longtemps de l'anhydride tellureux pulvérisé avec du carbonate de potassium.

D. Klein et Morel (685) ont décrit un hexatellurite neutre hydraté : $K^2H^4Te^6O^{15}$ ou $K^2Te^6O^{15} + 2H^2O$ qui se forme par l'action de l'acide oxalique sur le tellurite neutre.

Le tellurate neutre $K^2TeO^4 + 5H^2O$ et le tellurate acide $KHTeO^4 + 1,5H^2O$ ont été décrits par Berzélius qui les obtenait en saturant la potasse ou son carbonate avec de l'acide tellurique (673).

D'après Retgers et Gutbier (686–687), il existe aussi un hydrate $K^2TeO^4 + 2H^2O$, isomorphe avec l'osmiate, mais on ne connaît pas le sel neutre anhydre.

Le quadritellurate de Berzélius : $KHTe^2O^7 + 1,5H^2O$ ou $KH^3Te^2O^8 + 0,5H^2O$ est peut-être un sel acide d'un acide ditellurique, ou bien une combinaison : $KHTeO^4 + H^2TeO^4 + 0,5H^2O$. Berzélius l'obtenait par l'action du carbonate de potassium sur quatre molécules d'acide tellurique,

Soc. 27-1810. — (681) Handbuch anorg. Chem. Dammer. **1**-729-1892. — (682) Norris, Fay et Edgerlyte. Am. J. Sc. **23**-105-1900; B. Soc. Ch. **24**-851-1900. — (683) Wheeler. Am. J. Sc. (3)-**45**-267-1893. — (684) Berzélius. Traité de chimie **3**-168-1847. — (685) D. Klein et Morel. C. R. **100**-1140-1885. — (686) Retgers. Z. anorg. Chem. **12**-98-1896. — (687) Gutbier. Z. anorg. Chem. **29**-30 et **31**-340-1902; B. Soc. Ch. **26**-1050-1901 et **30**-315-1903. —

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ou bien en faisant fondre l'acide tellurique avec l'azotate de potassium.

Le tellurate neutre s'unit avec l'acide fluorhydrique hydraté pour donner le composé : $K^2TeO^4 + 2HF + 2H^2O$ [688-689].

Combinaisons du potassium avec le tellure, l'oxygène et l'iode. — Weinland et Prause [689] ont préparé deux composés :

I^2O^5, TeO^3, $K^2O + 3H^2O$ ou $K^2I^4O^{11} + K^2Te^2O^7 + 6H^2O$
et I^2O^5, $2TeO^3$, $K^2O + 6H^2O$ ou $K^2I^4O^{11} + 2KHTeO^7 + 11H^2O$.

Azotures de potassium. — Il paraît exister *deux azotures de potassium* : K^3Az et KAz^3.

Le premier a été préparé par Gay-Lussac et Thénard [690] en chauffant au rouge l'amidure de potassium $KAzH^2$. Il se dégage de l'ammoniac ou bien de l'ammoniac et un mélange d'azote et d'hydrogène dans le rapport de Az à H^3 et il reste une masse vert foncé ou noire, infusible, dont la composition se trouve établie par la nature et le volume des gaz dégagés. C'est l'azoture K^3Az. Il s'enflamme spontanément à l'air et brûle avec une flamme rouge [691].

Cependant, Titherley n'a pu reproduire cet azoture et dit que l'amidure se décompose par la chaleur en ses éléments [692].

Le second azoture de potassium est KAz^3. C'est l'azothydrate de potassium, sel de potassium de l'acide azothydrique. On l'obtient notamment en faisant agir le protoxyde d'azote sur le potassammonium $KAzH^3$ [693], ou bien en neutralisant l'acide azothydrique par la potasse ; dans ce dernier cas, la dissolution est précipitée par l'alcool [694]. Ce sel a été employé pour séparer le thorium du lanthane et du cérium [695].

Amidure de potassium $KAzH^2$. — Ce composé a été étudié d'abord par Gay-Lussac et Thénard [690] et par Davy [696]. On l'obtenait en petite quantité en chauffant du potassium dans une cloche courbe remplie de gaz ammoniac. D'après le volume d'hydrogène mis en liberté on établissait la formule $KAzH^2$. C'était une masse vert olive à chaud, brune à froid [697]. Titherley [698] l'a obtenu pur en plus grande quantité, en chauffant le potassium à 300-400°, dans une cornue en fer, dans un courant de gaz ammoniac ; le produit ainsi préparé est cristallin, fond au-dessus de 100° et se sublime à 400°. Sa densité est 1,094.

Il brûle dans l'air en donnant de la potasse et de l'azote. L'eau et l'air humide le changent en ammoniaque et potasse. Il brûle à 200° dans le gaz sulfureux [699].

[688] Weinland et Prause. Ber. Chem. Gesell. **33**-1015-1900 ; B. Soc. Ch. **24**-513-1900. — [689] Weinland et Prause. Z. anorg. Ch. **28**-45-1901 ; B. Soc. Ch. **28**-405-1902. — [690] Gay-Lussac et Thénard. Recherches physico-chimiques **1**-537-1811. — [691] Davy. Ph. T. Roy. Soc. **1**-39-1809. — [692] Titherley. J. Chem. Soc. **65**-504-1894 ; B. Soc. Ch. **12**-1148-1894. — [693] Joannis. C. R. **118**-715-1894. — [694] Dennis, Bénédict et Gill. J. Am. Chem. Soc. **20**-225-1898 ; B. Soc. Ch. **20**-535-1898. — [695] Dennis et Kostrigt. Z. anorg. Chem. **6**-55-1894 ; Dennis. J. Am. Chem. Soc. **18**-947-1896 ; B. Soc. Ch. **18**-197-1897. — [696] Davy. Ph. T. Roy. Soc. 40 et 450-1809. — [697] Baumert et Landolt. An. Chem. Pharm. Lieb. **111**-1-1859. — [698] Titherley. Chem. N. **69**-143-1894. — [699] Schumann. Z. anorg. Chem. **23**-43-1900. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Joannis ([700]) l'a préparé pur, incolore et cristallisé, en partant du potassammonium.

Potassammonium $KAzH^3$. — L'ammoniac liquéfié dissout le potassium et donne un liquide mobile couleur de cuivre, à éclat métallique, avec une teinte verdâtre ou jaunâtre sous une incidence oblique.

Cette réaction a été d'abord indiquée par Weyl ([701]), puis étudiée par Seely ([702]) et par Gore ([703]); plus récemment par Joannis ([704]), et par Moissan ([705]). D'après Seely, il s'agit d'une simple dissolution du métal alcalin dans l'ammoniac liquide, et cela résulterait aussi des mesures de conductibilité faites par Cady ([706]). Joannis considère cette substance comme une véritable combinaison $KAzH^3$, combinée elle-même à un excès d'ammoniac ou simplement dissoute dans cet excès. Cette combinaison est dissociable; elle se forme à -2^0 à la pression ordinaire dans un courant de gaz ammoniac (Moissan). Son poids moléculaire correspond à la formule double $K^2Az^2H^6$ (Joannis).

Otto Ruff ([707]) l'a obtenue en électrolysant une dissolution concentrée d'iodure de potassium dans l'ammoniac liquide.

Joannis a étudié un grand nombre de réactions que donne ce métal-ammonium avec l'oxygène, l'oxyde de carbone, le protoxyde d'azote, les métaux, et quelques chlorures. L'acétylène fournit de l'acétylure de potassium (Moissan). L'action du soufre, du sélénium, du tellure donne les composés K^2S et K^2S^5, K^2Se et K^2Se^4, K^2Te et K^2Te^5 suivant les proportions (Hugot) ([708]). Avec l'arsenic il se forme K^3As et K^2As^4.

Hypoazotite de potassium $K^2Az^2O^2 = 138,38$. — Joannis l'a obtenu pur et anhydre par l'action du bioxyde d'azote sur le potassammonium ([693]). On peut le préparer à l'état de dissolution par réduction d'une dissolution d'azotate de potassium au moyen de l'amalgame de potassium ([709-710]), par l'action de l'oxyde de fer hydraté récemment précipité sur l'azoture de potassium, ou bien par double décomposition au moyen de l'hypoazotite d'argent, ou enfin par électrolyse de l'azotate de potassium ([711]).

La neutralisation de l'acide $Az^2O^2H^2$ dissous par $2KOH$ dégage $+15^{Cal},60$ ([712]).

Nitrohydroxylamate de potassium $K^2Az^2O^5$. — Ce sel se décompose par les acides en fournissant deux molécules d'oxyde azotique ([715]).

([700]) Joannis. C. R. **112**-592-1891. — ([701]) Weyl. An. Ph. Ch. Pogg. **121**-601-1864 et **123**-350-1864. — ([702]) Seely. Chem. N. **23**-169-1871. — ([703]) Gore. Proc. Roy. Soc. **20**-441-1872 et **21**-140-1873. — ([704]) Joannis C. R. **109**-900 et 965-1889; **110**-238-1890; **112**-537 et 592-1891; **113**-795-1891; **114**-585-1892; **116**-1370 et 1518-1893; **118**-715-1894. — ([705]) Moissan. C. R. **127**-685-1898. — ([706]) Cady. Jahresb. (1)-268-1897. — ([707]) Ruff. Ber. Chem. Gesell. **34**-2604-1901. — ([708]) Hugot. C. R. **129**-299-388 et 605-1899. — ([709]) Divers. J. Chem. Soc. **75**-87-1899; B. Soc. Ch. **22**-805 et 806-1899. — ([710]) Divers et Haga. J. Chem. Soc. **75**-77-1899; B. Soc. Ch. **22**-805-1899. — ([711]) Berthelot et Ogier. An. Ch. Ph. (6)-**4**-247-1885. — ([712]) Berthelot. An. Ch. Ph. (6)-**18**-572-1889. — ([715]) Angeli et Angelico. Gazz. ch. ital. (1)-**30**-593-1900; B. Soc. Ch. **26**-519-1901. —

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

AZOTITE OU NITRITE DE POTASSIUM $KAzO^2 = 85,19$

(Az : 16,48 ; O : 37,56 ; K : 45,96)

On a proposé un très grand nombre de procédés de préparation de ce composé. Beaucoup sont fondés sur la réduction de l'azotate.

Cette réduction peut avoir lieu en chauffant au rouge l'azotate, seul ou mélangé avec du sulfite neutre de potassium [714-715] qui se change en sulfate, ou avec une matière organique (amidon, charbon, etc.), ou encore avec un métal tel que le plomb [716], le cuivre [717], certains oxydes (MnO^2, Cr^2O^3, etc.) [718-719]. On peut employer aussi, comme agent réducteur, le zinc en poudre [720], agissant sur une dissolution concentrée de salpêtre additionnée d'un peu d'ammoniaque, à une température inférieure à 50°.

Le Roy [721] a recommandé la réduction du salpêtre au moyen du sulfure de baryum au rouge sombre.

On emploie aussi les procédés de double décomposition : par exemple, le nitrite d'argent ou le nitrite de baryum sont précipités par la quantité équivalente de carbonate de potassium (Berzélius, J. Lang) [722].

On a proposé aussi de traiter par la potasse l'azotite d'ammonium obtenu par synthèse en faisant passer sur de l'amiante platinée, au rouge, un mélange d'air et d'ammoniac [723].

L'action de la potasse sur le peroxyde d'azote, ou sur le bioxyde d'azote et l'oxygène, ou encore sur les vapeurs produites par l'acide nitrique et l'amidon, a également été utilisée [724 et 729], ainsi que la décomposition par la potasse alcoolique de l'éther amylnitrique [725].

C'est un sel incolore, en cristaux microscopiques, prismatiques, neutre au tournesol (Hampe), ou à faible réaction acide (Lang). Sa formule serait : $KAzO^2 + H^2O$, d'après Lang.

Il est déliquescent, très soluble dans l'eau (1/3 de son poids d'eau d'après Divers) [726], insoluble dans l'alcool absolu, mais se dissout facilement dans l'alcool ordinaire. La dissolution aqueuse s'oxyde lentement à l'air. Les acides forts décomposent ce sel en dégageant des vapeurs nitreuses provenant de la destruction de l'acide azoteux.

Le chlorure, le sulfate et l'azotate d'ammonium, projetés à l'état solide dans l'azotite de potassium fondu, s'enflamment [727].

L'anhydride sulfurique est absorbé avec formation de nitrosulfate.

La neutralisation d'une molécule de potasse dissoute par une molécule d'acide azoteux dissous dégage $+ 10^{Cal},50$. C'est un acide faible.

[714] Etard. C. R. **84**-234-1877. — [715] Schwarz. Jahresb. 194-1869. — [716] Hampe. An. Chem. Pharm. Lieb. **125**-334-1863. — [717] Persoz. Annales du Conservatoires des Arts et Métiers **2**-353-1864. — [718] Muller et Pauly. Ar. der Pharm. (3)-**14**-245-1879. — [719] Huggenberg. Chem. Centr. Bl. 1112-1888. — [720] Thalschmidt. An. Ph. Chem. Pogg. **128**-466-1866. — [721] Le Roy. C. R. **108**-1251-1889. — [722] Lang. An. Ph. Chem. Pogg. **118**-281-1865. — [723] Warren. Chem. N. **64**-239-1891. — [724] Fritzsche. An. Ph. Chem. Pogg. **49**-154-1840. — [725] Chapmann. Jahresb. 187-1867. — [726] Divers. Proc. Chem. Soc. **15**-101 et **16**-40-1900. — [727] Tommasi. B. Soc. Ch. **21**-534-1899. — [728] Boutin. C. R. **76**-415-1875

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

NITRATE OU AZOTATE DE POTASSIUM (*nitre* ou *salpêtre*). $KAzO^3 = 101,19$
(Az : 13,87 ; O : 47,45 K : 38,69).

État naturel. — Ce sel se produit, à la surface du sol, lorsque les matières organiques azotées, sous l'influence de ferments particuliers, se changent successivement en sels ammoniacaux, en nitrites et en nitrates et trouvent une dose suffisante de potasse pour que le salpêtre puisse prendre naissance. En outre, comme le salpêtre se forme nécessairement dans les couches aérées du sol, c'est-à-dire à la surface, et que sa production est lente, il importe, pour qu'il puisse s'accumuler en assez grande quantité, que les réactions se produisent dans une région où les pluies sont rares, car ce sel est très soluble.

Aussi, le rencontre-t-on surtout dans l'Inde, en Égypte, en Espagne, en Italie. Dans les régions pluvieuses, il est ordinairement entraîné par les eaux au fur et à mesure de sa formation. Cependant, certaines plaines de Hongrie en fournissent de petites quantités. On en trouve aussi dans les caves, étables et autres lieux humides et chauds, à la surface des murs, mais le nitrate de potassium est alors mélangé de nitrate de calcium.

Certains végétaux (les amaranthes par exemple) contiennent une dose notable de salpêtre [728].

Mais, actuellement, on préfère fabriquer le salpêtre au moyen du nitre du Chili qui est de l'azotate de sodium.

Historique. — On pense généralement que le salpêtre était connu des Chinois, dès le premier siècle de notre ère, et qu'ils s'en servaient pour la fabrication d'un mélange analogue à l'ancienne poudre de guerre.

Les plus anciens alchimistes en font mention. Geber (VIIIe siècle) savait en extraire l'acide nitrique [729]. Marcus Græcus [730] en parle souvent. Roger Bacon (XIIIe siècle) connaissait les propriétés explosives du mélange de salpêtre et de soufre et probablement de charbon [730]. Agricola (XVIe siècle) fait connaître en détail la fabrication et l'extraction du salpêtre dans le livre XII de son traité *De re metallica*.

Préparation. — Dans les pays où le salpêtre se forme assez abondamment à la surface du sol, il suffit d'enlever la couche superficielle et de la lessiver. La dissolution, concentrée au soleil, laisse peu à peu déposer le salpêtre.

Pendant longtemps, on a fabriqué en Europe le salpêtre au moyen de nitrières artificielles ; aujourd'hui, on prépare presque tout le salpêtre par la transformation du nitrate de soude du Chili. On fait chauffer ce sel dissous avec une dissolution de chlorure de potassium. Il se dépose d'abord du chlorure de sodium tandis que l'azotate de potassium, plus soluble, reste dans les eaux mères.

et **78**-261-1874. — [729] Hœfer. Histoire de la Chimie **1**-507-539 et 596-1866. — [730] Ram-

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le sel obtenu ainsi, comme d'ailleurs celui que donnent les deux autres méthodes, doit être raffiné, ce qu'on fait habituellement par des lessivages avec de l'eau saturée d'azotate de potassium, puis par de nouvelles cristallisations, et en ayant soin d'agiter constamment au moment où les cristaux se forment pour qu'ils soient petits et plus purs (cristallisation en neige). On sèche ensuite sur des plaques chaudes.

Propriétés physiques. — L'azotate de potassium cristallise anhydre, même à basse température, mais les cristaux retiennent toujours quelques traces d'eau interposée.

Il est dimorphe. La forme ordinaire est orthorhombique :

$$mm = 119^0\,14',\ g^1 e^1 = 125^0\,6',\ b^{1/2} m = 135^0\,28',$$

les faces g^1, aussi développées que m, et les faces e^1 et $b^{1/2}$ donnent aux cristaux, dont l'angle mm est d'ailleurs bien voisin de 120°, l'apparence générale de prismes hexagonaux réguliers avec pyramides hexagonales ([730-731]). Sous cette forme, le salpêtre est isomorphe avec l'aragonite. On l'obtient par évaporation lente. C'est la forme stable à la température ordinaire.

Il peut cristalliser aussi en rhomboèdres isomorphes avec l'azotate de sodium et le spath d'Islande (angle de 105 à 106°); cette forme se produit lorsqu'on chauffe les cristaux orthorhombiques au voisinage de 330°, près de la température de fusion, ou bien lorsqu'on précipite une dissolution par l'alcool ou qu'on provoque rapidement la cristallisation. Cette forme est instable à froid. Un cristal rhomboédrique, touché par un cristal orthorhombique, se trouble et se change en cristal orthorhombique ([732]).

C'est un sel incolore, inodore, d'une saveur d'abord fraîche, puis piquante et amère. Il est toxique à haute dose.

A peu près inaltérable à l'air dans les conditions ordinaires, il est cependant un peu déliquescent dans l'air très humide.

$D = 2{,}101$ (Karsten), 2,10 (Schiff), 2,126 (Buignet), 2,058 (Berzélius). $D_{0^\circ} = 2{,}087$ (Quincke), $D_{3^\circ,9} = 2{,}086$ (Schröder), 2,096 à 2,108 (Joule et Playfair), $D_{13^\circ} = 2{,}105$ (Kopp), $D_{16^\circ} = 2{,}0875$ (Stolba), 2,109 (Retgers) ([129]).

Densité en gros cristaux : 2,109, Densité en petits cristaux : 2,145 (Grassi) ([733]). Le point de fusion est : 339° (Person) ([734]), (Quincke) ([55]), 342° (Braun) ([735]), 353° (Carnelley) ([133]), 339° (Carnelley) ([736]). — D fondu = 2,152 (Grassi), 1,702 (Quincke). Le point de solidification : 338° (Schaffgotsch) ([737]), 332° (Carnelley) ([133]).

Gay-Lussac ([738]) a trouvé que 100 parties d'eau peuvent dissoudre :

A	0°	18°	45°	90°
	15,5	29	74,6	256 parties de sel.

MELSBERG. Krystallogr. Chemie 114-1855; GMELIN-KRAUT. **2**-91. — ([731]) MILLER. Ph. Mag. (5)-**17**-58-1840. — ([732]) FRANKENHEIM. An. Ph. Chem. Pogg. **40**-455-1837; **92**-554-1854. — ([733]) GRASSI. Jahresb. 39-1847-48. — ([734]) PERSON. An. Ch. Ph. (3)-**21**-295-1847. — ([735]) BRAUN. An. Ph. Chem. Pogg. **154**-190-1874. — ([736]) CARNELLEY. J. Chem. Soc. **33**-28-1878. — ([737]) SCHAFFGOTSCH. An. Ph. Chem. Pogg. **102**-293-1857. — ([738]) GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. **11**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Mulder ([739]) a donné un tableau plus complet, déduit en partie des recherches de Karsten, Longchamp, et Gerlach.

La courbe représentative serait peu différente d'une ligne droite pour les températures basses et deviendrait, pour les températures élevées, une ligne droite très inclinée sur l'axe des abscisses.

Kopp propose la formule suivante, d'après les observations précédentes :

$$^{1000}_{0^\circ}\ S = 15{,}32 + 0{,}5758\ t + 0{,}017168\ t^2 + 0{,}0000055977\ t^3.$$

Les nombres, obtenus par Andréa ([141]) entre 0° et 68°, concordent avec ceux donnés par Mulder.

Les formules suivantes ont été proposées par divers auteurs ([143-144 et 740]).

$$^{680}_{0^\circ}\ \log.\ S = 1{,}20412 + 0{,}019877\,(t-4) - 0{,}0000882\,(t-4)^2$$
$$\log.\ S = 1{,}20385 + 0{,}019896\,(t-4) - 0.0000883\,(t-4)^2$$
$$\log.\ S = 0{,}8755 + 0{,}2003\left(\frac{t}{100}\right) - 0{,}7717\left(\frac{t}{100}\right)^2.$$

Etard ([741]) représente le phénomène de la manière suivante :

$$^{690}_{100}\ S = 17 + 0{,}7118\ t$$
$$^{1250}_{690}\ S = 50 + 0{,}375\ t$$
$$^{5380}_{1250}\ S = 80 + 0{,}938.$$

D'après Frankenheim, les cristaux rhomboédriques seraient plus solubles que les cristaux prismatiques et donneraient facilement des solutions sursaturées.

Les dissolutions saturées ont pour point d'ébullition : 114°,1 (Mulder), 114°,5 (Griffith), 115°,9 (Legrand), 115°,9 (Gérardin), 117° (Magnus), 118° (Kremers), 126° (Lepage). La liqueur prend, après ébullition, une légère réaction alcaline (Maumené) ([742]).

Gerlach ([150]) a déterminé les densités à 15° des dissolutions étendues de diverses concentrations :

La densité de la dissolution saturée est :

A + 15° : 1,154 (Michel et Krafft) ([743])
A + 16° : 1,158 (Stolba) ([128])
A + 18° : 1,1601 (Karsten) ([744 à 748 et 591]) et elle contient 29,45 de sel pour 100 d'eau.

L'alcool absolu ne dissout pas l'azotate de potassium; dans l'alcool étendu, il est peu soluble et la solubilité varie proportionnellement à la dilution de l'alcool ([143 et 560]).

100 parties de glycérine d'une densité de 1,225 dissolvent 10 parties de sel ([596]). L'azotate de potassium est très soluble dans une dissolution d'acétate de potassium à 20 pour 100 (Stromeyer). Il se dissout aussi

514-1819. — ([739]) Mulder. Scheikund Verhandel Rotterdam 87-1864. — ([740]) V. Hauer. J. prakt. Chem. **98**-149-1866. — ([741]) Etard. C. R. **108**-176-1889. — ([742]) Maumené. B. Soc. Ch. (2)-**19**-289-1873. — ([743]) Michel et Krafft. Handbuch anorg. Chem. Gmelin-Kraut. **2**-93-1886. — ([744]) Karsten. Handbuch anorg. Chem. Gmelin-Kraut. **2**-93-1886. — ([745]) Andrews. Jahresb. 30-1850. — ([746]) Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **95**-110 et **96**-62-1855. — ([747]) Schiff. An. Chem. Pharm. Lieb. **108**-326-1858. — ([748]) W. Schmidt. An. Ph. Chem.

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

dans l'eau salée et dans une dissolution de chlorure de potassium ([749 et 750]). Il se produit, sans doute des doubles décompositions ou des sels doubles.

Raoult ([751]) et Giraud ([170]) ont étudié l'action de l'ammoniaque sur le nitre.

L'azotate de potassium est soluble dans l'ammoniac liquéfié ([205]).

L'abaissement du point de congélation de l'eau pour 1 partie de sel et 100 parties d'eau est de 0°,275 (Rudorff) ([752]), 0,305 (Raoult) ([161]), ce qui donne, pour abaissement moléculaire : 27,77 ou 30,80. Ces nombres correspondent à une concentration faible (de 1 à 4 pour 100); au delà l'abaissement moléculaire devient moindre.

L'indice de réfraction pour une dissolution étendue est $\mu = 0,251$, soit 23,3 pour la réfraction moléculaire ([156]).

La chaleur spécifique du sel solide est 0,232 entre 14° et 45° (Kopp) ([597]) ou 0,23875 entre 13° et 89° (Regnault) ([206]).

A l'état fondu (de 350° à 435°), elle devient 0,33186 (Person) ([754]). La chaleur spécifique des dissolutions est ([754, 756 et 153]).

$KAzO^3 + 25\,H^2O$	$KAzO^3 + 50\,H^2O$	$KAzO^3 + 200\,H^2O$
0,832	0,901	0,966

La chaleur de fusion est, d'après Person, $-0^{Cal},0484$ pour 1 gr., soit $-4^{Cal},89$ par molécule ([757]).

La conductibilité électrique ([758]) à 342° est 6500. 10^{-8} pour le sel fondu. Celle des dissolutions a été étudiée par Kramers ([760]).

La transformation du nitre rhomboédrique en nitre orthorhombique vers 125° à 130° dégage $+1^{Cal},20$ ([759]).

La chaleur de dissolution du nitre ordinaire orthorhombique est de $-8^{Cal},52$ (Thomsen), $-8^{Cal},29$ (Berthelot) ([623]), à haute température vers 200°, elle serait nulle (Berthelot).

La neutralisation dégage, rapportée à $KAzO^3$ dissous $+13^{Cal},77$ (Thomsen) ([761]) $+13,80$ (Berthelot) ([762]).

Par suite, la chaleur de formation est, à partir des éléments :

$$Az\ gaz + O^3\ gaz + K\ sol. = KAzO^3\ sol.\ orthorhombique + 116^{Cal},05$$
$$— \quad — \quad — \quad = KAzO^3\ sol.\ rhomboédrique + 114^{Cal},85.$$

Chauffé au rouge vif, l'azotate de potassium perd d'abord le tiers de l'oxygène qu'il contient et donne de l'azotite. Puis, au rouge blanc, l'azotate donne encore de l'oxygène et de l'azote et laisse un résidu de protoxyde K^2O et de bioxyde K^2O^2 ([722]). Mais la décomposition n'est jamais complète. Elle est retardée par la pression ([763]). Mélangé avec du cuivre,

Pogg. **107**-244-1859. — ([749]) Rüdorff. Ber. Chem. Gesell. **6**-484-1873. — ([750]) Touren. C. R. **130**-908 et 1252; **131**-259-1900. — ([751]) Raoult. C. R. **77**-1078-1875. — ([752]) Rüdorff. An. Ph. Chem. Pogg. **145**-607-1872. — ([753]) De Coppet. An. Ch. Ph. (4)-**23**-566-1871; **25**-502-1872. — ([754]) Person. An. Ch. Ph. (3)-**33**-437-1851. — ([756]) De Marignac. An. Ch. Ph. (5)-**8**-410-1876. — ([757]) Person. An. Ch. Ph. (3)-**27**-250-1849. — ([758]) Braun. An. Ph. Chem. Pogg. **154**-161-1870. — ([759]) Bellati et Romanese. Jahresb. 231-1885. — ([760]) Kramers. Ar. néerl. (2)-**1**-455; Chem. Centr. Bl. 5-1898. — ([761]) Thomsen. Thermoch. Untersuch. **1**-321-1885. — ([762]) Berthelot. An. Ch. Ph. (4)-**29**-440-1873. — ([763]) Karsten. Philos. der chemie Berlin 277-1845.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

il se décompose plus nettement et laisse du protoxyde (Wœhler). C'est, à chaud, un oxydant énergique; mélangé avec le carbone ou avec le soufre, ou encore avec ces deux corps à la fois, il donne des produits analogues à la poudre de chasse, qui fournissent par combustion brusque une grande quantité de gaz (Az, CO^2, SO^2) et un résidu de sulfate, hyposulfite, sulfure, carbonate de potassium. A la fusion, il attaque et oxyde presque tous les métaux, change les sulfures en sulfates, les phosphures en phosphates, et corrode les vases de verre ou de porcelaine.

Il est réduit, même à froid et en dissolution, par les corps très réducteurs tels que la poudre de zinc, l'ammoniaque, l'amalgame de sodium, les chlorures d'étain et de zinc, en formant de l'azotite, de l'hydroxylamine ou de l'ammoniaque [764-765].

Le couple zinc-cuivre fournit d'abord de l'azotite, puis de l'ammoniaque [766].

Les acides, plus fixes que l'acide azotique, le décomposent à froid ou à chaud; l'action de l'acide sulfurique sert notamment à préparer l'acide nitrique. L'argile peut aussi provoquer un déplacement [767-768].

Le salpêtre pulvérisé absorbe l'anhydride sulfureux pour donner du nitro-sulfate [628]. Il absorbe aussi les vapeurs d'anhydride sulfurique et forme un produit peu étudié, d'abord mou, puis qui se solidifie peu à peu [607].

Il se dissout facilement dans l'acide azotique AzO^3H et donne un liquide limpide qui n'émet pas de vapeurs même à 50° : ce liquide a pour composition : $KAzO^3 + 2AzO^3H$, il se solidifie à — 3° en cristallisant [769-770].

Usages. — Le salpêtre a été longtemps utilisé dans l'industrie pour la préparation de l'acide azotique (aujourd'hui on lui substitue l'azotate de sodium) et pour la fabrication des poudres de guerre actuellement remplacées par d'autres explosifs. Il sert encore pour la fabrication des poudres de chasse ou de mines; ici l'azotate de soude ne peut le remplacer parce qu'il est trop hygrométrique. On l'emploie aussi comme engrais à la fois azoté et potassique. La métallurgie s'en sert comme oxydant ou comme fondant. Il est utilisé aussi pour la conservation des viandes salées. En thérapeutique, on l'emploie comme modérateur de la circulation; à haute dose (15 à 20 gr.) il devient toxique.

Nitrosulfate de potassium. — $K(AzO)SO^4$ ou $AzO-O-SO^3K$. Ce composé se prépare par l'action de l'anhydride sulfurique sur l'azotite de potassium ou de l'anhydride sulfureux sur l'azotate de potassium. C'est le sel de potassium du sulfate acide de nitrosyle (cristaux des chambres de plomb). Il est décomposé par l'eau [628].

— [764] De Wilde. B. Soc. Ch. (2)-**1**-403-1864. — [765] Dumreicher. Sitz. Akad. Wien. (2)-**82**-579. — [766] Gladstone et Tribe. Ber. Chem. Gesell. **7**-1036-1874; **11**-400 et 717-1878; B. Soc. Ch. **31**-20-1879. — [767] Reich, J. prakt. Chem. **83**-262-1861. — [768] Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **116**-635-1862. — [769] Ditte. C. R. **89**-641-1879. — [770] Wells et Met-

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

On peut aussi considérer ce sel comme dérivant d'un acide sulfoné de l'acide nitreux : $AzO-O-SO^3H$.

Autres sels de potassium sulfonés et azotés. — Dans cette série prennent place les sulfazotates et les sels sulfazotés et sulfazotisés étudiés par Pelouze (771), par Rose (772), par Jacquelain (773), par Frémy (774), par Voronine (775), par Claus et Kock (776), et, dans ces dernières années, par Sabatier (777), par Berglund (778), par Raschig (779), par Mente (780), par Hantzch et Semple (781), et surtout par Divers et Haga (982-783). Ces composés peuvent être rapportés au même type général qui se subdivise de la manière suivante :

1° **Nitroso-sulfite ou nitrosulfate** : $KOAz=AzO-SO^3K$, sel neutre de potassium d'un acide sulfoné dérivé de l'acide hypoazoteux. On l'obtient par l'action du peroxyde d'azote AzO^2 sur le sulfate neutre; il fut entrevu par Davy et isolé par Pelouze.

2° **Amido-sulfonate** : AzH^2-SO^3K, sel de potassium d'un acide sulfoné dérivé de l'ammoniac.

On le prépare par réduction du précédent au moyen de l'amalgame de sodium :

$$2K^2Az^2SO^5+8Na+7H^2O=2(AzH^2-SO^3K)+Az^2O+2KOH+8NaOH.$$

3° **Imido-sulfonate ou imide-disulfate** : $AzH=(SO^3K)^2$, il se forme par l'action de la chaleur, à 250° sur le précédent :

$$2(AzH^2-SO^3K)=AzH^3+AzH=(SO^3K)^2.$$

4° **Nitrile-trisulfonate** : $Az=(SO^3K)^3$ déjà préparé par Frémy en 1845. On l'obtient par l'action du gaz sulfureux sur une dissolution très concentrée de 2 molécules de nitrite et 3 molécules de carbonate.

5° **Sulfazidate ou hydroxylamine-sulfonate** AzH,SO^4K^2.

6° **Sulfazotate ou oximido-disulfonate** : $AzOH(SO^3K)^2$, sel de potassium d'un autre acide disulfoné dérivé de l'hydroxylamine : $AzOH(SO^3H)^2$ qui donne des sels di et trimétalliques :

$AzOH(SO^3K)^2$ ou $K^2HAzS^2O^7$ et $AzOK(SO^3K)^2$ ou $K^3AzS^2O^7$.

zgers. Am. Chem. J. **26**-271-1901; B. Soc. Ch. **26**-1051-1901. — (771) Pelouze. An. Ch. Ph. (2)-**60**-151-1835. — (772) Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **32**-81-1854; **47**-471-1839; **49**-185-1840. — (773) Jacquelain. An. Ch. Ph. (3)-**8**-295-1843. — (774) Frémy. An. Ch. Ph. (3)-**15**-408-1845. — (775) Voronine. J. Soc. Ch. russe **3**-273-1871. — (776) Claus et Kock. An. Chem. Pharm. Lieb. **152**-336-1869. — (777) Sabatier. Confer. Soc. Chim. **219**-247-1899. — (778) Berglund. *Lunds Universitats Arskrift.* 12-15; B. Soc. Ch. (2)-**25**-455-1876; **29**-422-1878. — (779) Raschig. An. Chem. Pharm. Lieb. **241**-161-1887; B. Soc. Ch. **49**-927-1888. — (780) Mente. An. Chem. Pharm. Lieb. **248**-252-1888. — (781) Hantzch et Semple. Ber. Chem. Gesell. **28**-2745-1895. — (782) Divers et Haga. J. Chem. Soc. **47**-203-1885; **61**-945-1892; **65**-523-1894; **66**-290-1894; **67**-452-1895; **67**-1098-1895; **69**-1610-1896; **69**-1620-1896; J. of the coll. of sc. imp. univ. Japan. **9**-195-1897; **9**-277-1897; J. Chem. Soc. **77**-432-1900; **77**-673-1900; **77**-978-1900; **79**-1093-1901; B. Soc. Ch. **18**-619-1897. — (783) Divers et Agava. J. Chem. Soc. **79**-1099-1901; B. Soc. Ch. **26**-1121-1901. — (785 *a*) Rose.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Ces sels cristallisent, le premier, en cristaux clinorhombiques, avec deux molécules d'eau, le second, avec une ou deux molécules d'eau. Il existe en outre une combinaison à molécules égales des deux sels, avec une molécule d'eau. De plus, le sel acide $K^2HAzS^2O^7$ et le sel double peuvent se combiner avec un grand nombre d'autres sels pour donner :

$$K^2HAzS^2O^7,\ KAzO^3 + H^2O$$
$$5K^2HAzS^2O^7,\ 8NaCl + 3H^2O$$
$$KNa^4H(AzS^2O^7)^2 + H^2O, \text{ etc.}$$

On obtient ces corps par l'action des azotates sur les méta-sulfites.

Enfin, ils se combinent avec l'azotite de potassium pour donner :

$$K^2H(AzS^2O)^7,\quad KAzO^2$$
$$K^6(AzS^2O^7)^2,\quad KAzO^2 + 4H^2O$$
$$K^5H(AzS^2O^7)^2,\ 3\ KAzO^2 + H^2O$$
$$K^5H(AzS^2O^7)^2,\ 3{,}5\ KAzO^2 + 1{,}5H^2O$$
$$K^5H(AzS^2O^7)^2,\ 2{,}55\ KAzO^2.$$

Ces composés ont été nommés nitrito-hydroxyamido-sulfonates par Divers et Haga. Plusieurs de ces sels seraient identiques aux composés sulfazoteux de Frémy (sulfazate, métasulfazotate, sulfazite, sulfazidate, sulfazinite).

7° **Les imido-sulfites** : $AzH(SO^2K)^2$.

8° **Les oxysulfoazotates ou nitroso-sulfonate, disulfonate et trisulfonate** : AzO,SO^3K, $AzO,(SO^3K)^2$ et $AzO,(SO^3K)^3$ (777).

Combinaisons du potassium avec le phosphore.

D'après les expériences de Davy, de Gay-Lussac et Thénard (8) le phosphore et le potassium, chauffés à l'abri de l'air, donnent une substance dont la couleur est brun chocolat ou jaune brun suivant les proportions employées. Le potassium, chauffé dans un courant d'hydrogène phosphoré, réagit aussi en dégageant de l'hydrogène, mais le produit n'a pas été analysé (peut-être est-ce KPH^2). Rose (785 a) a obtenu une matière cristalline jaune foncé rougeâtre ayant un peu l'éclat du cuivre ou du bronze en chauffant le potassium avec un excès de phosphore dans un courant d'hydrogène, et chassant ensuite l'excès de phosphore.

Magnus (784) a essayé la réaction directe sous une couche d'huile de naphte; il se forme une masse jaunâtre.

Vigier (785) a obtenu, par la même méthode, un corps noirâtre.

Gay-Lussac et Thénard ont constaté que l'acide phosphorique est réduit à une très haute température par le potassium et donne une masse rouge qui paraît contenir du phosphure de potassium.

Joannis (786) a obtenu, par l'action de l'hydrogène phosphoré sur le potassammonium dissous dans un excès d'ammoniac liquide, d'abord des

An. Ph. Chem. Pogg. **12**-547-1828. — (784) Magnus. An. Ph. Chem. Pogg. **17**-527-1829. — (785) Vigier. B. Soc. Ch. (2)-5-1861. — (786) Joannis. C. R. **119**-557-1894. — (787) Hugot.

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

aiguilles blanches de phosphidure de potassium KPH^2; ce phosphidure donne par la chaleur la même réaction que l'amidure $KAzH^2$:

$$3\,KPH^2 = 2\,PH^3 + K^3P$$

le phosphure K^3P est jaune.

Hugot (787), en faisant agir le phosphore blanc et le phosphore rouge sur le potassammonium dissous dans un excès d'ammoniac liquéfié, a préparé des phosphures différents suivant la nature du phosphore employé. Avec le phosphore blanc, on a d'abord KP^5 qui reste combiné avec l'ammoniac et forme un composé rouge de formule $KP^5 + 3\,AzH^3$. Ce composé rouge, chauffé à 180°, laisse un phosphure KP^5, masse rouge brun, décomposable à l'air humide en dégageant de l'hydrogène phosporé.

Combinaisons du potassium avec le sous-oxyde de phosphore. — Ces combinaisons sont peu connues, comme d'ailleurs le sous-oxyde de phosphore lui-même (788 à 791).

HYPOPHOSPHITE DE POTASSIUM $KH^2PO^2 = 104{,}15$

(P : 29,77 ; O : 30,72 ; H : 1,94 ; K : 37,57)

On prépare ce sel soit en décomposant, par le carbonate de potassium dissous en léger excès, une dissolution d'hypophosphite de calcium ou de baryum, préparée en chauffant un lait de chaux ou de baryte avec du phosphore, soit en faisant bouillir une dissolution aqueuse ou alcoolique de potasse avec du phosphore (792 à 794). Dans le premier cas, on évapore à siccité et on reprend par l'alcool faible qui dissout seulement l'hypophosphite de potassium et l'abandonne par évaporation. Dans le second cas, on ajoute de l'alcool, puis du bicarbonate de potassium pour précipiter, à l'état de carbonate neutre insoluble dans l'alcool, la potasse en excès, puis on filtre et on évapore. C'est un sel anhydre, très déliquescent, cristallisé en tables hexagonales (795) presque insolubles dans l'alcool anhydre, mais solubles dans l'alcool étendu (796), insolubles dans l'éther.

PHOSPHITES DE POTASSIUM KH^2PO^3, K^2HPO^3, $K^2HPO^3 + 2\,PO^3H^3$, $K^2H^2P^2O^5$.

Le composé K^2HPO^3 est le sel neutre de l'acide phosphoreux H^3PO^3 diacide. Dulong l'a décrit comme insoluble. Mais Rose (797) et Wurtz (796) l'ont obtenu l'un et l'autre cristallisé et soluble en évaporant une dissolution d'acide phosphoreux saturée par la potasse. Wurtz a décrit un phosphate neutre combiné à un excès d'acide $K^2HPO^3 + 2\,PO^3H^3$ qui pourrait être considéré aussi comme formé par 2 molécules de phosphite acide et une d'acide : $2\,KH^2PO^3 + PO^3H^3$. Il existe aussi un phosphite acide : KH^2PO^3.

C. R. **121**-206-1895. — (788) Pelouze. An. Ch. Ph. (2)-**50**-83-1832. — (789) Le Verrier. An. Ch. Ph. (2)-**65**-257-1837. — (790) Berzélius. Traité de chimie **3**-129-1847. — (791) Gautier. C. R. **76**-49-1873. — (792) Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **12**-84-1828; **32**-467-1834. — (793) Grotthus. An. Ch. **64**-19-1807. — (794) Sementieri. J. Chem. Ph. Schweigger. **17**-384. — (795) Dulong. An. Ch. Ph. (2)-**2**-141-1816. — (796) Wurtz. An. Ch. Ph. (3)-**16**-192-1846. — (797) Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **9**-28-1827. — (798) Dufet. B. Soc. Min.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Ces deux derniers corps s'obtiennent en saturant incomplètement l'acide par la potasse ou son carbonate et faisant cristalliser. Le premier fond à 200° et se décompose à 250° en donnant de l'hydrogène phosphoré; le second est en cristaux clinorhombiques très solubles (172 parties dans 100 parties d'eau à + 20°) ([798–799]).

Le sel $K^2H^2P^2O^5$ est un pyrophosphite, obtenu impur en chauffant le sel acide KH^2PO^3 dans le vide à 150° ([800]).

HYPOPHOSPHATES DE POTASSIUM $K^4P^2O^6$, $K^3HP^2O^6$, $K^2H^2P^2O^6$, $KH^5P^2O^6$, $K^5H^5(P^2O^6)^2$

L'acide hypophosphorique étant tétra-acide, doit donner quatre sels de potassium.

C'est le sel dipotassique qui se forme lorsqu'on neutralise l'acide dissous par un excès de carbonate de potassium. Il se dépose, par évaporation, en cristaux orthorhombiques avec $3H^2O$ ou en tables clinorhombiques avec $2H^2O$. Ces cristaux ont été étudiés par Salzer, Joly et Dufet ([801–802 et 798]) comme la plupart des hypophosphates. On obtient le même sel par double décomposition entre l'hypophosphate de baryum et le carbonate de potassium ([803]). Par la chaleur, il se transforme en un métaphosphate insoluble. La dissolution a une réaction acide. Le sel tripotassique $K^3HP^2O^6$ s'obtient en faisant évaporer une dissolution très concentrée du sel dipotassique avec une molécule de potasse en liqueur sirupeuse.

Le sel tétrapotassique $K^4P^2O^6$ s'obtient en faisant évaporer des dissolutions saturées de sel dipotassique (une molécule) et de potasse (2 molécules).

Quant au sel monopotassique : $KH^5P^2O^6$, il est anhydre : on le prépare par évaporation d'une dissolution de sel dipotassique avec un excès d'acide. Sa dissolution aqueuse est très acide et laisse déposer le sel tripotassique de l'acide dihypophosphorique $K^3H^5(P^2O^6)^2 + 2H^2O$ tandis que l'acide hypophosphorique reste dissous.

On prépare aussi ce sel $K^3H^5(P^2O^6)^2 + 2H^2O$, qui dérive d'un acide dihypophosphorique $H^8(P^2O^6)^2$, ou peut-être pyrohypophosphorique ($K^5H^5P^4O^{11} + 3H^2O$), par la décomposition du sel précédent, ou bien en faisant cristalliser ensemble 3 molécules de l'hypophosphate dipotassique et une molécule d'acide hypophosphorique ([804]).

ORTHOPHOSPHATE TRIPOTASSIQUE $K^3PO^4 = 212{,}45$

(P : 14,59; O : 30,12; K : 55,28)

C'est le sel neutre de l'acide orthophosphorique, bien que sa dissolution soit alcaline au tournesol.

14-206-1892. — ([799]) Amat. C. R. **106**-1351-1888. — ([800]) Amat. An. Ch. Ph. (6)-**24**-351-1891. — ([801]) Salzer. An. Chem. Pharm. Lieb. **187**-322-1877; **194**-28-1878; **211**-1-1882; B. Soc. Ch. **32**-154-1879; **38**-180-1882. — ([802]) Joly. C. R. **100**-447 et 1221-1885; **102**-110-1886. — ([803]) Hanshofer. Z. Kryst. **6**-116-1882. — ([804]) Banza. Z. anorg. Chem. **6**-128-1894.

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

On l'obtient en chauffant au rouge l'acide PO^4H^3 avec un excès de carbonate de potasse ([805]). On reprend par l'eau. Il cristallise en petites aiguilles ([806]). On peut aussi saturer une molécule d'acide dissous par trois molécules de potasse et faire évaporer ([807]), ou bien traiter à sec ou par voie humide un des orthophosphates acides par la quantité calculée de potasse ou de carbonate ([808]). Il n'est pas déliquescent, mais absorbe le gaz carbonique de l'air. Industriellement, on peut le préparer en calcinant le phosphate tricalcique avec du sulfate neutre de potassium et du charbon ([809]). Il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante. Il se dissout dans les acides chlorhydrique et azotique et se précipite de nouveau lorsqu'on neutralise la liqueur.

Le soufre, agissant sur la dissolution aqueuse ([810]), donne :

$$6PO^4K^3 + 3H^2O + S^{n+2} = K^4S^n + K^2S^2O^3 + 6PO^4K^2H.$$

Cette dissolution, additionnée d'ammoniaque, donne un précipité de phosphate basique ammoniacal ([170]).

ORTHOPHOSPHATE DIPOTASSIQUE $K^2HPO^4 = 174{,}51$

(P : 17,78 ; O : 36,72 ; H : 0,58 ; K : 44,92)

Il se prépare (Berzélius) en saturant une dissolution d'acide orthophosphorique par le carbonate de potassium ou par la potasse jusqu'à réaction neutre au tournesol. Berzélius l'a obtenu cristallisé. D'après Graham, il ne cristallise pas. On le prépare en grand par l'action du sulfure K^2S sur l'acide orthophosphorique. Il est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Au rouge, il se transforme en pyrophosphate tétrapotassique.

ORTHOPHOSPHATE MONOPOTASSIQUE $KH^2PO^4 = 136{,}17$

(P : 22,76 ; O : 47,00 H : 1,48 ; K : 28,75)

Ce sel a été décrit par Vauquelin ([811]) et par Mitscherlisch ([812]). On l'obtient en évaporant des dissolutions mélangées en proportions convenables d'acide orthophosphorique et de potasse, de carbonate ou d'orthophosphate tripotassique. On le prépare aussi dans l'industrie ([813-814]). Il cristallise en prismes quadratiques terminés par des faces octaédriques ([815 et 200]) ; d'après Wyrouboff ([816]), il serait dimorphe. Sa saveur et sa réaction au tournesol sont acides. Il est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. D : 2,30 à 2,35 (Schiff) ([817]), 2,40 (Buignet) ([818]), 2,52 (Schröder) ([819]) à 4°, 2,338 à 20° ([151]).

— ([805]) Mitscherlich. An. Ch. Ph. (2)-**19**-364-1822. — ([806]) Graham. An. Ph. Chem. Pogg. **32**-47-1834. — ([807]) Berzélius. Traité de chimie **3**-128-1847. — ([808]) Darracq. An. Chem. Pharm. Lieb. **40**-176-1841. — ([809]) Imperatori. Chem. Centr. Bl. 48-1887. — ([810]) Filhol et Senderens. C. R. **96**-1051-1883. — ([811]) Vauquelin. An. Ch. Ph. **74**-96-1840. — ([812]) Mitscherlich. An. Ph. Chem. Pogg. **49**-400-1840. — ([813]) Petraeus. Chem. Centr. Bl. 154-1888. — ([814]) Jay et Dupasquier. B. Soc. Ch. **13**-441-1895. — ([815]) De Sénarmont. An. Ch. Ph. (5)-**33**-391-1851. — ([816]) Wyrouboff. B. Soc. Ch. **25**-116-1901. — ([817]) Schiff. An. Chem. Pharm. Lieb. **112**-88-1859. — ([818]) Buignet. J. Pharm. Ch. (5)-**40**-161-337-1860. — ([819]) Schröder.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

La chaleur spécifique du sel solide est de 0,208 pour 1 gr (Kopp), soit 28,5 pour la molécule.

Jusqu'à 204°, il reste inaltéré; au-dessus de cette température, il cède de l'eau et se change en métaphosphate KPO^3.

La chaleur de dissolution est $-4^{Cal},85$ (Graham).

Les chaleurs de neutralisation d'une molécule d'acide orthophosphorique dissous par trois molécules de potasse dissoute sont, d'après Graham ([820]) :

Pour la première molécule.	$+14^{Cal},40$
Pour la seconde —	$+9^{Cal},60$
Pour la troisième —	$+10^{Cal},90$

Ces deux derniers nombres sont assez différents de ceux qu'on obtient avec la soude (+ 11,65 et + 7,26) et paraissent peu exacts.

Orthophosphates acides de potassium. — On a décrit trois sels acides qui paraissent être des combinaisons moléculaires

$$2K^2HPO^4 + KH^2PO^4 + H^2O, \quad 3K^2HPO^4 + KH^2PO^4 + 2H^2O,$$
$$KH^2PO^4 + H^3PO^4 ([821]).$$

PYROPHOSPHATE TÉTRAPOTASSIQUE $K^4P^2O^7 = 330,6$

(P : 18,75 ; O : 33,88 ; K : 47,37)

Graham ([822]) le préparait anhydre, en calcinant au rouge l'orthophosphate dipotassique. Gladstone ([823]) l'a obtenu par addition d'anhydride phosphorique à une dissolution alcoolique de potasse, ou bien en versant goutte à goutte de l'oxychlorure de phosphore dans une dissolution concentrée de potasse.

C'est une matière blanche, déliquescente, à réaction alcaline, dont la chaleur spécifique est 0,191 (entre 17° et 98°), soit 31,55 pour la molécule (Regnault).

Schwarzenberg ([824]) prépare ce sel en versant un léger excès d'acide orthophosphorique dissous dans une dissolution alcoolique de potasse, puis ajoutant de l'alcool jusqu'à ce que la liqueur soit devenue laiteuse. Il se forme, au bout de 24 heures, au fond du vase, une couche sirupeuse acide qui est formée par un mélange de deux orthophosphates K^2HPO^4 et KH^2PO^4. On évapore ce liquide dans une capsule de platine, puis on calcine.

Il reste un mélange de métaphosphate insoluble et de pyrophosphate tétrapotassique soluble.

La dissolution de ce sel donne, par évaporation, des cristaux d'un

Dichtigkeits messungen. 1875 et Handbuch anorg. Chem. Jammer **2**-81-1892. — ([820]) Graham. An. Ch. Ph. (3)-**13**-213-1845. — ([821]) Standenmayer. Z. anorg. Chem. **5**-383-1893. — ([822]) Graham. An. Ph. Chem. Pogg. **32**-47-1834; Phil. Trans. **123**-2-253-1833. — ([823]) Gladstone. J. Chem. Soc. (2)-**5**-435-1867 et B. Soc. Ch. (2)-**9**-205-186. — ([824]) Schwarzenberg. An. Chem. Pharm. Lieb. **65**-134-1848. — ([825]) Reynoso. C. R. **34**-795-1852.

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

hydrate $K^4P^2O^7 + 3H^2O$ qui perd une première molécule d'eau à 100°, la seconde à 180° et la troisième à 300°.

Chauffé avec de la potasse ou simplement avec de l'eau à 280°, ce sel se transforme en orthophosphate (Schwarzenberg, Reynoso) ([825]).

PYROPHOSPHATE DIPOTASSIQUE $K^2H^2P^2O^7 = 254,3$

(P : 24,38; O : 44,04; H : 0,79; K : 30,79)

En traitant le sel précédent par l'acide acétique et ajoutant ensuite de l'alcool, on obtient un liquide sirupeux qui contient le pyrophosphate dipotassique. L'acétate de potassium formé reste dissous dans la liqueur alcoolique. Ce liquide sirupeux est lavé à l'alcool; il laisse, par évaporation, une masse blanche, déliquescente. Il ne se transforme pas en orthophosphate par l'ébullition (Schwarzenberg).

MÉTAPHOSPHATES DE POTASSIUM $KPO^3 = 118,15$

(P : 26,24; O : 40,63; K : 33,13)

Il paraît exister un assez grand nombre de métaphosphates de potassium isomériques de formule $(KPO^3)^n$.

Le plus anciennement connu, appelé monométaphosphate et formulé KPO^4, bien qu'on ne connaisse pas son poids moléculaire, se prépare en calcinant au rouge l'orthophosphate monopotassique KH^2PO^4, qui perd une molécule d'eau (Graham); ou bien en calcinant du chlorure ou du chlorate avec de l'acide phosphorique sirupeux (Maddrell) ([826]), ou enfin en calcinant deux molécules de potasse et un peu plus de deux molécules d'acide orthophosphorique (Fleitmann) ([827]).

C'est une poudre blanche, presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides étendus. La densité est 2,258 à + 14°,5 (Clarke) ([828]).

Fleitmann a décrit sous le nom de dimétaphosphate un sel plus soluble (8,3 pour 100 à + 15°) obtenu en faisant digérer à chaud le dimétaphosphate de cuivre anhydre avec du monosulfure de potassium, filtrant et précipitant par l'alcool. Il se sépare alors, sous la forme d'un liquide visqueux, qui cristallise peu à peu. Ces cristaux auraient pour composition $K^2P^2O^6 + H^2O$; ils deviennent anhydres à 100° et se transforment ensuite au rouge en monométaphosphate insoluble. Tammann pense que c'est un trimétaphosphate.

Un autre sel, désigné d'abord sous le nom de trimétaphosphate $K^3P^3O^9$, se prépare par double décomposition avec un sel de baryte correspondant ou bien en calcinant l'orthophosphate $KAzH^4HPO^4$ en évitant d'aller jusqu'à la fusion (Lindbon) ([829]). Tammann pense que c'est en réalité un dimétaphosphate. Il est très soluble dans l'eau.

On connaît aussi d'autres métaphosphates préparés en saturant par la potasse l'acide métaphosphorique ou le sirop obtenu par la déliques-

— ([826]) Maddrell. An. Chem. Pharm. Lieb. **61**-62-1847. — ([827]) Fleitmann. An. Ph. Chem. Pogg. **78**-250-1849. — ([828]) Clarke. Am. J. Sc. (3)-**14**-281-1877. — ([829]) Lindbon. B. Soc.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

cence de l'anhydride (métaphosphate α et β). En reprenant l'étude de ces composés, notamment en cherchant à fixer leurs poids moléculaires par la mesure de leur conductibilité électrique en dissolution ou par la mesure de leur conductibilité des sels qui les forment par double décomposition, Tammann [850-851] est arrivé à conclure qu'il existait des métaphosphates simples ou mixtes de degré de condensation très différents : $(MPO^3)^n$, n pouvant varier de 1 à 10 et même à 14, et en outre d'autres sels à un degré de condensation inconnu, tels que KPO^3, $3H^2O$ et KPO^3, $2/3H^2O$.

Fluophosphate de potassium. — On obtient [616], par l'action de l'orthophosphate tripotassique sur la potasse et l'acide fluorhydrique, un sel bien cristallisé, clinorhombique, qui, en fondant, dégage de l'acide fluorhydrique, de l'eau et laisse du métaphosphate. La formule serait : $P(OH)^3OKF$ ou $KHFPO^3 + H^2O$, ou peut-être, plus simplement : $PO^3K + HF + H^2O$.

Phosphoiodate de potassium $4K^2O$, $P^2O^5 + 18I^2O^5 + 5H^2O$. — On l'obtient en ajoutant de l'iodate de potassium KIO^3, puis de l'anhydride iodique à de l'acide phosphorique sirupeux [833].

Combinaisons du potassium avec le phosphore et le soufre. — On peut les considérer comme des oxysels de potassium dans lesquels le soufre a remplacé l'oxygène; l'un d'eux : $4K^2S$, P^2S^7 ou $4K^2S^2$, P^2S^3 se produit (Rose) en chauffant du tétrasulfure K^2S^4 dans un courant d'hydrogène phosphoré.

Rose et Berzélius [832] ont décrit d'autres composés analogues, qui ont été peu étudiés, et qui se forment par l'action de l'hydrogène phosphoré sur le sulfure acide de potassium ou bien du sulfure de phosphore P^2S^5 sur le monosulfure de potassium, ou encore sur le chlorure de potassium (Glatzel) [835] ou la potasse (Kubiersky) [834]. On a donné les formules : KPS^4, $K^5PSO^3 + 12H^2O$, $K^3PS^2O^2$, K^5PS^3O.

Sulfophosphate de potassium. — Prinvault [836] a décrit un composé : $2K^2SO^4 + P^2O^5 + H^2O$ ou $K^2SO^4 + PO^3H$.

Tellurophosphate de potassium $1,5\ K^2O + TeO^3 + P^2O^5$. Ce composé existe avec plusieurs degrés d'hydratation [688] (4,5 ou 17,5 H^2O).

Amidoorthophosphates de potassium. — L'acide amidoorthophosphorique $PO(OH)^2AzH^2$ donne [837] deux sels de potassium : le

Ch. **23**-448-1875. — [850] Tammann. J. prakt. Chem. (N. S.) **45**-417-1892; B. Soc. Ch. (3)-**8**-1219-1892. — [851] Stokes. Am. Chem. J. **18**-629 et 780; Chem. Centr. Bl. **11**-965-1896; **12**-14-1897. — [852] Berzélius. An. Ph. Chem. Pogg. **7**-158-1826. — [835] Glatzel. Z. anorg. Chem. **4**-186-1893. — [834] Kubiersky. J. prakt. Chem. (2)-**31**-94-1885. — [833] Chrétien. An. Ch. Ph. (7)-**15**-358-1898. — [836] Prinvault. C. R. **74**-1240-1872. — [837] Stokes. Am. Chem.

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

sel neutre $PO(OK)^2AzH^2$ et le sel acide $PO(OH)(OK)AzH^2$. On les obtient par neutralisation de l'acide au moyen du carbonate de potassium. On a décrit des sels de potassium de l'acide monoamido pyrophosphorique $P^2O^6(OH)^3AzH^2$ et de l'acide triamidopyrophosphorique $P^2O^4(OH)(AzH^2)^3$.

L'acide nitrile-pyrophosphorique fournit une combinaison P^2O^4KAz (839).

Sels de potassium des acides métaphosphimiques. — Les triméta- et tétraméta phosphimates de potassium paraissent avoir pour composition : $K^3H^3P^3Az^3O^6$, $K^2H^6P^4Az^4O^8$, $K^4H^4P^4Az^4O^8$ (840).

Combinaisons du potassium avec l'arsenic. — L'arsenic s'unit avec le potassium avec dégagement de chaleur (842); le produit est décomposé par l'eau avec production d'hydrures d'arsenic. Il réagit aussi sur une dissolution de potasse concentrée, ou bien lorsqu'on le chauffe avec de la potasse en fusion; il se forme un mélange d'arséniate et d'arséniure (Gehlen, Gay-Lussac (843), Soubeyran). Hugot (844) a préparé deux arséniures bien définis en faisant agir à froid l'arsenic sur le potassammonium dissous dans l'ammoniac liquéfié. Ils étaient cependant encore mélangés d'un peu d'amidure.

Si le potassammonium est en excès, on obtient d'abord une combinaison rouge brique de formule : $AsK^3 + AzH^3$. Ce corps, chauffé à 300° dans le vide, laisse un arséniure noir AsK^3.

Si l'arsenic est en excès, il se produit d'abord un composé orangé $As^4K^2 + AzH^3$, qui, à 300° dans le vide, perd sa molécule d'ammoniac et donne un arséniure rouge As^4K^2.

Lebeau (841) fond l'arsenic avec un excès de potassium et entraîne l'excès de métal par l'ammoniac liquéfié. L'hydrogène arsénié liquide n'attaque que superficiellement le potassium. Lebeau obtient les composés, décrits par Hugot, par l'action de l'hydrogène arsénié sur le potassammonium dissous dans l'ammoniac.

Fluoarsénite et fluoarséniate de potassium. — Les fluorures doubles de potassium et d'arsenic (845) sont très solubles et se séparent difficilement à l'état de cristaux. On obtient le fluoarsénite $AsF^3 + KF + 1/2H^2O$ en dissolvant l'arséniate de potassium dans un excès d'acide fluorhydrique dissous et évaporant.

Le fluoarséniate $AsF^3 + 2KF + H^2O$ se prépare en ajoutant à la dissolution du précédent un excès de fluorure de potassium et d'acide fluorhydrique.

Arsénites de potassium, orthoarsénite K^3AsO^3. — C'est

J. **15**-198-1895. — (839) Gladstone. J. Chem. Soc. (2) **4**-1-1866 et (2) **6**-261-1868. — (840) Stokes. Am. Chem. J. **18**-780-1896; B. Soc. Ch. **18**-490-1897. — (841) Lebeau. B. Soc. Ch. **23**-250-1900. — (842) Berzélius. Traité de chimie **2**-261-1846. — (843) Gay-Lussac. An. Ch. **85**-206-1813. — (844) Hugot. C. R. **129**-605-1899. — (845) De Marignac. Ar. Sc. ph. nat.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

le sel dérivé de l'acide arsénieux normal $As(OH)^3$; on l'obtient ([846]) par digestion prolongée de l'anhydride arsénieux finement pulvérisé avec un excès de potasse alcoolique. Il se combine avec le sulfate de potassium pour donner : $K^3AsO^3 + 10K^2SO^4$ (prismes hexagonaux), et avec un excès d'acide pour former : $K^2HAsO^3 + AsO^3H^3 + As^2O^5$ ([847]).

Orthoarsénite acide et métaarsénites. — Si l'on fait digérer l'anhydride en excès avec une dissolution de potasse, ou bien si l'on fait bouillir l'anhydride avec du carbonate de potassium, ou encore si on fait fondre une molécule d'anhydride avec deux molécules de carbonate, on obtient des arsénites souvent mélangés d'anhydride en excès, qui paraissent être, ou bien l'orthoarsénite acide dipotassique : K^2HAsO^3, ou bien le métaarsénite neutre : $KAsO^2$ dérivé de l'acide métaarsénieux : $Az\,O - OH$ ou $2KAsO^2 + As^2O^3$, ou encore une combinaison : $AsO^2K + AsO^2H + 1/2H^2O$ ([847]).

C'est ce composé dont la dissolution aqueuse est employée en médecine, sous le nom de *liqueur de Fowler*, que l'on prépare en faisant bouillir ensemble 500 gr d'eau, 5 gr d'anhydride arsénieux et 5 gr de carbonate de potasse.

Pyroarsénites. — D'après Pasteur ([848 à 851]), il se précipite un pyroarsénite $K^4As^2O^5$, lorsqu'on ajoute de la potasse en excès à la dissolution des arsénites acides. On l'a préparé, sous forme de précipité blanc amorphe par double décomposition au moyen du sulfate de potassium et du pyroarsénite de baryum $Ba^2As^2O^5$. Sa formule serait :

$$K^4As^2O^5 + 6H^2O\ ([852]).$$

Reichard, en saturant par de l'anhydride arsénieux une solution bouillante et concentrée de carbonate de potassium, a obtenu :

$$K^2As^4O^7 + 2H^2O \quad \text{ou} \quad 2KH(AsO^2)^2 + H^2O.$$

D'après Bloxam, la combinaison :

$$2KH^2AsO^3 + As^2O^3 \quad \text{ou} \quad K^2HAsO^3 + AsO^3H^3 + As^2O^5,$$

perd de l'eau à 100°, et devient : $K^2H^2As^2O^5 + As^2O^5$, composé formé par un pyroarsénite acide. Ce corps peut perdre encore une molécule d'eau et donne : $2KAsO^2 + As^2O^5$, combinaison de métaarsénite neutre. Enfin, il a préparé un corps : $K^2H^2As^2O^5 + AzO^2H$.

Arséniates de potassium. — Le plus connu est l'orthoarséniate monopotassique : KH^2AsO^4.

On l'obtient en fondant ensemble parties égales d'anhydride arsénieux et d'azotate de potassium et reprenant par l'eau, ou bien en ajoutant de l'acide arsénique aux autres orthoarséniates. Il forme de gros cristaux

janvier 1867. — ([846]) Stavenhagen. Chem. Centr. Bl. (1)-816-1894; (1)-676-1895. — ([847]) Bloxam. J. Chem. Soc. **15**-281-1862. — ([848]) Pasteur, An. Chem. Pharm. Lieb. **68**-307-1848. — ([849]) Riegel. Rousseau. Encyclopédie chimique Frémy. Potassium 167-1887. — ([850]) Berzélius. Traité de chimie **3**-170-1847. — ([851]) Reichard. Ber. Chem. Gesell. **27**-1019-1894; B. Soc. Ch. **12**-1065-1894. — ([852]) Stavenhaven. J. prakt. Chem. (2)-511-1895. — ([853]) Berzélius. Traité de

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

qui sont des octaèdres quadratiques ([812 à 815 et 200]), dont la densité est 2,851 (Schröder) et la réaction acide. Ils donnent un abaissement du point de congélation de 0°,168 pour 1 gr de sel et 100 d'eau, soit 30,2 pour abaissement moléculaire ([161]). La chaleur spécifique est 0,175 pour 1 gr, soit 51,5 pour la molécule (Kopp). La chaleur de dissolution est $-4^{Cal},9$ (Graham). Par la chaleur ce composé perd une molécule d'eau et donne un résidu de métaarséniate $KAsO^3$, mais ce dernier repris par l'eau se change immédiatement en orthoarséniate.

L'orthoarséniate dipotassique K^2HAsO^4 se prépare en ajoutant à la dissolution du sel précédent une molécule de potasse et concentrant la liqueur, mais il ne cristallise pas. Par la chaleur, deux molécules de ce sel perdent une molécule d'eau et donnent du pyroarséniate tétrapotassique $K^4As^2O^7$, mais ce corps, repris par l'eau, se change immédiatement en orthoarséniates.

L'orthoarséniate tripotassique K^3AsO^4 se prépare en ajoutant de la potasse aux dissolutions des sels précédents et concentrant la liqueur. Il forme de fines aiguilles déliquescentes ([806]).

Graham a mesuré les chaleurs de neutralisation de ces composés ([820]).

Filhol et Senderens ont décrit un arséniate acide ([810]).

Sulfarsénites de potassium. — Berzélius ([857]) a décrit un composé $KAsS^2$, qui serait un sel de potassium de l'acide métasulfarsénieux $HAsS^2$ ou AsS,SH. Il l'obtenait à l'état de dissolution par l'action, à froid, du trisulfure As^2S^3 sur le sulfure acide dissous, jusqu'à ce que tout l'hydrogène sulfuré se soit dégagé : $K^2S^2H^2 + As^2S^3 = H^2S + 2KAsS^2$, mais la dissolution jaune obtenue se trouble en laissant déposer une poudre brune qui est : $K^2As^2S^5$.

Le sulfarsénite K^3AsS^3 se précipite sous forme d'une poudre blanche d'une dissolution de trisulfure As^2S^3 dans le sulfure neutre K^2S. Berzélius a obtenu aussi un sulfarsénite $K^4As^2S^5$ qui correspondrait au pyroarsénite $K^4As^2O^5$, en chauffant le sulfarséniate $K^4As^4S^7$.

Nilson ([854]) a préparé un sulfarsénite : $K^2As^2S^4$ ou $2KAsS^2$, peut-être identique à celui qu'obtenait Berzélius en dissolution, mais à l'état de cristaux rouges, en saturant de trisulfure As^2S^3 une dissolution de sulfure neutre ou acide K^2S ou KHS, et évaporant dans le vide. L'action de l'eau fournit un corps brun, puis une masse gélatineuse rouge sang qui se transforme par la potasse en un composé :

$$3K^2S + 2As^2S^3 + 8H^2O.$$

Nilson a également isolé une combinaison jaune clair :

$$K^2S + 3As^2S^3 + 3H^2O.$$

Sulfarséniates de potassium. — Berzélius a isolé plusieurs combinaisons par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une dissolution d'orthoarséniate dipotassique K^2HAsO^4. Leurs formules seraient :

chimie. **3**-188-1847. — ([854]) Nilson. J. prakt. Chem. (2)-**12**-295-1875. — ([855] Bouquet et

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

$K^4As^2S^7$, composé jaune qui serait le sel de potassium neutre d'un acide sulfopyroarsénique $H^4As^2S^7$.

K^3AsS^4 et $KAsS^3$ qui dériveraient d'acides sulfoorthoarsénique et métasulfoarsénique.

Nilson a préparé un corps cristallisé coloré en jaune clair :

$$3K^2S,\ As^2S^5 + 2H^2O \quad \text{ou} \quad K^3AsS^4 + H^2O,$$

analogue à l'un des précédents.

Sulfoxyarséniates de potassium. — En étudiant l'action de la potasse sur le sulfure As^2S^5 et de l'hydrogène sulfuré sur les arséniates solubles, ce qui avait conduit Berzélius, dès 1826, à la découverte des composés précédents (sulfoarséniates), dans lesquels tout l'oxygène est remplacé par du soufre, Bouquet et Cloez ([855]) ont constaté qu'il pouvait se former des composés mixtes, dans lesquels une partie seulement de l'oxygène était remplacée par le soufre. Cette étude a été complétée par Péan de Saint-Gilles ([856]), puis par Weinland et Rumpf ([857 à 858]), et par Mac Cay ([859]).

A côté de l'acide orthoarsénique AsO^4H^3 ou $AsO(OH)^3$, on peut imaginer un acide sulfo-oxy-orthoarsénique AsO^3SH^3 ou $AsS(OH)^3$ qui jouera le même rôle, et même un acide $AsO^2S^2H^3$ ou $AsS(OH)^2(SH)$.

Weinland et Rumpf ont isolé les trois sels potassiques de l'acide monosulfo-oxy-ortho-arsénique AsO^3SH^3 ou $AsS(OH)^3$:

Sel neutre ou tripotassique.	$K^3AsO^3S + 2H^2O$
Sel dipotassique.	$K^2HAsO^3S + 2{,}5H^2O$
Sel mono-potassique.	KH^2AsO^3S + anhydre.

Le second avait déjà été isolé par Péan de Saint-Gilles.

Enfin ils ont obtenu le sel tripotassique $K^3AsO^2S^2$ de l'acide $AsS(OH)^2(SH)$.

La même théorie permet de comprendre la constitution d'un autre sulfo-oxyarséniate isolé déjà par Bouquet et Cloez et reproduit par Nilson ([854]). Sa formule est : $KAsSO^2 + H^2O$. C'est le sel de potassium d'un acide mono-sulfo-méta-arsénique : $AsSO^2H$ ou $AsS\begin{cases}O\\OH\end{cases}$.

La plupart de ces composés s'obtiennent par l'action du soufre ou de l'hydrogène sulfuré sur un arséniate.

Sélénio-arséniates et oxyarséniates de potassium. — En faisant bouillir une dissolution de potasse additionnée de séléniure d'arsenic As^2Se^5 et de sélénium, il se forme des cristaux orangés d'un sélénio-métaarséniate de potassium : $KAsSe^3 + 2H^2O$, qui pourrait être un sélénio-orthoarséniate acide : $KH^2AsSe^3O + H^2O$. En même temps, il se produit un autre composé orangé : $K^6As^2Se^5O^3 + 10H^2O$ ([671]).

La réaction du séléniure d'arsenic As^2Se^5 sur le monosulfure de potassium K^2S donne un autre sel mixte : $K^6As^2Se^5S^3 + 12H^2O$.

Cloez. An. Ch. Ph. (3)-**13**-44-1845. — ([856]) Péan de Saint-Gilles. An. Ch. Ph. (3)-**57**-224-1859. — ([857] Weinland et Rumpf. Z. anorg. Chem. **14**-42-1897. — ([858]) Weinland et Gutmann. Z. anorg. Chem. **17**-409-1898. — ([859]) Mac Cay. Ber. Chem. Gesell. **32**-2471-1899; B

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Combinaisons du potassium avec l'antimoine. — On désigne généralement sous le nom d'antimoniures de potassium des substances mal définies, obtenues en faisant agir l'antimoine ou ses dérivés sur certains sels de potassium. Il est probable que ces corps contiennent un ou plusieurs antimoniures ([860]). Ces substances décomposent l'eau violemment et souvent s'enflamment à l'air.

On considère aussi comme un antimoniure de potassium l'enduit métallique que forme à froid l'hydrogène antimonié sur les fragments de potasse caustique (Dragendorff).

Fluo-antimonites et fluo-antimoniates de potassium. — Les combinaisons, formées par le fluorure de potassium et le trifluorure d'antimoine (fluo-antimonites) s'obtiennent par la dissolution d'un mélange d'oxyde d'antimoine Sb^2O^3 et de carbonate de potassium dans l'acide fluorhydrique dissous; suivant les proportions, on obtient :

SbF^3, KF, en gros prismes brillants, solubles dans 2,8 parties d'eau.

$SbF^3, 2KF$, en octaèdres aigus, solubles dans 9 parties d'eau à $+15^0$, insolubles dans l'alcool et l'éther, fondant à 120^0.

Enfin : $4SbF^3 + KF$ ([861 à 865 et 622]).

Les composés, formés par le pentafluorure d'antimoine (fluo-antimoniates), ont été décrits par Marignac. On prépare le premier : $SbF^5 + KF$, en dissolvant l'antimoniate gommeux de potassium dans l'acide fluorhydrique dissous, et évaporant.

Le second $SbF^5 + 2KF + 2H^2O$ s'obtient en ajoutant à la dissolution du sel précédent un excès de fluorure de potassium.

Combinaisons de potassium avec l'antimoine et le chlore, le brome et l'iode. — On peut les considérer comme des chlorures, bromures ou iodures doubles de potassium et d'antimoine; elles se produisent ordinairement en ajoutant le chlorure, brome, iodure d'antimoine à une dissolution concentrée de chlorure, bromure ou iodure de potassium. On a décrit :

$3KCl$,	$SbCl^5$	en lamelles cristallines, déliquescent.
$2KCl$,	$SbCl^5$	en prismes obliques.
$25KCl$,	$10SbCl^5$	(Herty) ([172])
$2KBr$,	$2SbCl^5$, $2H^2O$	(Atkinson) ([864])
$3KBr$,	$2SbCl^5 + 2H^2O$	pyramides jaunes (Atkinson).
$6KBr$,	$2SbCl^5 + 3H^2O$	(Atkinson).
KBr,	$SbCl^5 + H^2O$	
$3KCl$,	$2SbCl^5 + 2H^2O$	
$3KI$,	$2SbI^5 + 3H^2O$	(Schneider) ([866])
KI,	$SbI^5 + H^2O$	
$3KI$,	$SbI^5 + 3H^2O$	
$4KI$,	$2SbI^5 + 5H^2O$	(Nicklès) ([865]).

Soc. Ch. **24**-409-1900. — ([860]) Lœwig et Schweitzer. An. Chem. Pharm. Liebig **88**-325-1853. — ([861]) Flückiger. An. Ph. Chem. Pogg. **87**-259-1852. — ([862]) Raon et Hauser. Ber. Chem. Gesell. **23**-125-1890. — ([863]) De Haen. Chem. Centr. Bl. **1**-476-1889. — ([864]) Atkinson. J. Chem. Soc. **43**-289-1883; B. Soc. Ch. **41**-643-1884. — ([865]) Nicklès. C. R. **51**-1097-1860; J. Pharm. Ch. (3)-**39**-116; **40**-191-277-321-1861. — ([866]) Schneider. An. Ph.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Antimonites de potassium. — Ces sels dérivent de l'acide méta-antimonieux SbO^2H.

En faisant bouillir une dissolution concentrée de potasse avec de l'anhydride antimonieux, il se sépare des cristaux :

$$K^2O, 3\,Sb^2O^5 \text{ ou } K^2O, 3\,Sb^2O^5, 3\,H^2O.$$

Puis les eaux mères donnent ensuite : $K^2O, 8\,Sb^2O^5, 7\,H^2O$ ([867]).

Ces formules pourraient s'écrire :

$$KSbO^3 + Sb^2O^5 \quad KSbO^3 + 2\,SbO^2H + 1/2\,H^2O \quad KSbO^2 + 7\,SbO^2H.$$

ANTIMONIATES DE POTASSIUM

Ces composés prennent naissance lorsqu'on oxyde l'antimoine, ou son oxyde Sb^2O^5 ou son sulfure Sb^2S^5 par le salpêtre au rouge. Ils ont été étudiés par Brunner et par Frémy ([868 et 869]).

Bien qu'on ait cherché à les rattacher à la série des orthoantimoniates ([870]), il semble que leurs formules les rapprochent plutôt des méta et des pyroantimoniates.

Frémy obtient les métaantimoniates (dérivés de l'acide SbO^3H) en chauffant jusqu'à fusion dans un creuset une partie d'antimoine en poudre et quatre parties de salpêtre. On épuise d'abord la masse obtenue par de l'eau froide pour enlever l'excès de nitrate et un peu de nitrite de potassium qui se forme toujours, puis on fait bouillir avec de l'eau pour hydrater le sel formé qui, à l'état anhydre, est insoluble. On filtre pour séparer un sel acide insoluble et on concentre jusqu'à formation d'une masse sirupeuse ou gommeuse transparente.

Cette masse est constituée par un métaantimoniate neutre : $KSbO^3 + + 2{,}5\,H^2O$ d'après Frémy, à 160° elle perd une molécule d'eau et donne $KSbO^3 + 1{,}5\,H^2O$ insoluble, puis à une température plus élevée : $KSbO^3$ insoluble; ces deux derniers composés, traités par l'eau à chaud, s'hydratent de nouveau et se dissolvent, mais alors incomplètement, parce qu'une portion s'est changée en présence de l'eau en métaantimoniate acide insoluble. L'état d'hydratation, donné par Frémy ($2{,}5\,H^2O$), n'est d'ailleurs pas certain. D'autres auteurs ([871 et 872]) ont trouvé $1{,}5\,H^2O$ pour le sel gommeux simplement séché à 100° et non pas à 160°.

Sa nature même de métaantimoniate n'est pas parfaitement établie, car les formules $KSbO^3 + 2{,}5\,H^2O$ ou $+ 1{,}5\,H^2O$ pourraient s'écrire : $K^2H^2Sb^2O^7 + 4\,H^2O$ ou $+ 2\,H^2O$.

On a obtenu le même sel par d'autres méthodes ([875 à 877]).

Chem. Pogg. **109**-611-1860. — ([867]) Corvisbœuf. C. R. **115**-1305-1892; Chem. Centr. Bl. **1**-946-1895. — ([868]) Brunner. Polyt. J. Dingler. **159**-356-1861. — ([869]) Frémy. An. Ch. Ph. (3)-**12**-499-1844. — ([870]) Delacroix. J. Pharm. Ch. (6)-**6**-537 et 533-1807. — ([871]) De Knorre et Olschewsky. Ber. Chem. Gesell. **18**-2553-1885; **20**-3043-1887; B. Soc. Ch. **46**-327-1886; **49**-470-1888. — ([872]) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **52**-197-1841. — ([873]) Dexter. An. Ph. Chem. Pogg. **100**-563-1857. — ([874]) Reynoso. An. Ch. Ph. (3)-**33**-525-1851. — ([875]) Rieckher. Polyt. J. Dingler. **145**-315-1857. — ([876]) Duyk. Chem. Centr. Bl. (1)-254-1893. — ([877]) Sendérens. B. Soc. Ch. **21**-57-1899. — ([878]) Delacroix. B. Soc. Ch. **21**-1049-1899; **25**-

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Ce composé se dissout lentement dans l'eau et est ensuite précipité par la plupart des dissolutions salines.

Senderens a obtenu les deux hydrates $K^2O\,Sb^2O^5 + 7H^2O$ et $+ 2H^2O$.

Delacroix a décrit les deux composés : $K^2O\,(Sb^2O^5)^2, 9H^2O$ et $(K^2O)^2\,(Sb^2O^5)^3, 10H^2O$ ([878]).

La poudre blanche, restée sur le filtre lorsqu'on a épuisé la masse provenant de l'attaque de l'antimoine par le nitre, est formée par un métaantimoniate acide insoluble : $K^2O, 2Sb^2O^5$, ou $2KSbO^5 + Sb^2O^5$. C'est l'*antimoine diaphorétique* lavé.

Un courant de gaz carbonique passant dans la dissolution du métaantimoniate neutre gommeux soluble donne un précipité analogue au précédent : $K^2O, 2Sb^2O^5 + 3H^2O$ d'après Berzélius. Cependant Heffter ([879 et 871]) lui donne la formule $2K^2O, 3Sb^2O^5 + 7H^2O$ après dessiccation à 100°. On peut considérer ces composés comme de véritables métaantimoniates acides : $KH(SbO^3)^2 + H^2O$ (Frémy), ou $KH(SbO^3)^2 + KSbO^3 + 3H^2O$.

D'autre part on admet généralement l'existence de deux pyroantimoniates décrits par Frémy.

On les obtient en fondant au creuset d'argent soit l'acide antimonique, soit les métaantimoniates précédents avec un excès de potasse. On reprend par très peu d'eau, le sel étant très soluble, et on obtient, par évaporation dans le vide : $2K^2O, Sb^2O^5$, soit $K^4Sb^2O^7$. C'est le pyroantimoniate neutre (appelé *métaantimoniate* par Frémy).

Enfin ce dernier sel, en présence de beaucoup d'eau froide, se décompose en donnant un sel cristallin peu soluble dans l'eau $2KSbO^5, 7H^2O$ ou $K^2H^2Sb^2O^7, 6H^2O$ (antimoniate de potassium grenu ou bimétaantimoniate de Frémy). C'est en réalité un pyroantimoniate acide $K^2H^2Sb^2O^7 + 4H^2O$ (Knorre et Olschewski). Reynoso a préparé ce même sel en traitant le trichlorure d'antimoine par la potasse en excès et ajoutant du permanganate de potassium jusqu'à coloration persistante.

Le pyroantimoniate acide, dissous récemment dans l'eau, précipite les sels de sodium.

Bartoli et Papazogli ont étudié l'électrolyse de l'antimoniate gommeux ([880]).

Sulfo-antimonites de potassium. — Ditte ([881]) a obtenu un métasulfo-antimonite $KSbS^2$, qui correspond au méta-antimonite, en fondant ensemble molécules égales de trisulfure d'antimoine et de carbonate et un atome de soufre, puis reprenant par l'eau et évaporant.

En faisant dissoudre le trisulfure Sb^2S^3 dans une dissolution concentrée de monosulfure K^2S dans les proportions : Sb^2S^3 et $2K^2S$, et évaporant dans le vide à froid, il se sépare des cristaux jaunâtres $K^4Sb^2S^5$ de pyro-sulfoantimonite, mais en chauffant la liqueur à l'abri de l'air on a : $KSbS^2_{\text{rouge}}$ et $K^3SbS^3_{\text{blanc}}$ (sans doute : $K^2S + KSbS^2$). La dissolu-

288-1901. — ([879]) Heffter. An. Ph. Chem. Pogg. **86**-427-1852. — ([880]) Bartoli et Papazogli. Gazz. ch. ital. **13**-22; B. Soc. Ch. **40**-283-1883. — ([881]) Ditte. C. R. **102**-168 et 212-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

tion de ce corps abandonne des octaèdres rouges de métasulfoantimonite [882].

Si la dissolution du monosulfure employée est étendue, on obtient par évaporation des cristaux rouge clair : $K^2Sb^4S^7 + 3H^2O$ ou $2Sb^2S^5, K^2S, 3H^2O$ (Ditte). L'action du trisulfure d'antimoine sur le carbonate de potassium dissous et chaud donne, comme dans le cas de la préparation du kermès (sel sodique), un sulfo-antimonite soluble Sb^2S^5, K^2S en même temps qu'un sulfo-oxy-antimonite soluble Sb^2S^5, K^2O, puis, pendant le refroidissement, tous deux se dédoublent en sulfo-antimonite et antimonite insolubles à excès de sulfacide ou d'acide et en sulfo-antimonite et antimonite soluble à excès de sulfo-base.

Sulfo-antimoniates de potassium. — On a décrit un ortho-sulfo-antimoniate tripotassique hydraté : $K^3SbS^4 + 4,5H^2O$ obtenu par l'action du trisulfure d'antimoine sur le monosulfure et le soufre, et un méta-sulfo-antimoniate $KSbS^3$ préparé par voie humide, avec le trisulfure d'antimoine et un excès de monosulfure de potassium [883-884]. Le premier est peut-être : $K^2HSbO^2S^2 + 2H^2O$.

Oxysulfo-ortho-antimoniate de potassium. — En faisant bouillir une dissolution de polysulfure de potassium avec du soufre et de l'ortho-antimonite, on a préparé un sel $K^2HSb^2S^2O^2 + 2H^2O$ [885].

Sélénio-antimonite et sulfo-sélénio-antimonite de potassium. — Pouget a obtenu les combinaisons :

$$K^3SbSe^3 \text{ et } K^{10}Sb^4S^5Se^6 + 4H^2O.$$

Combinaison du potassium avec le bismuth. — Vauquelin a obtenu, en calcinant au rouge blanc le bismuth avec la crème de tartre (20 parties de bismuth pulvérisé mélangé avec 16 parties de bitartrate de potassium), un culot métallique d'un blanc d'argent à cassure lamelleuse. Ce corps est cassant et décomposable par l'eau.

Combinaisons du potassium avec le bismuth, le chlore, le brome et l'iode. — On les obtient généralement par l'union directe des composants : chlorure, bromure ou iodure de potassium et chlorure, bromure et iodure de bismuth [864 et 886 à 894] :

K Cl, $BiCl^3$, H^2O (Pliny Brigham).	K Cl Br, $BiCl^3$ (Field).
2 K Cl, $BiCl^3$, $2H^2O$ (Pliny Brigham).	K Cl Br, $BiBr^3$ (Field).
3 K Cl, $BiCl^3$ (Arppe).	2 K Br, $BiBr^3$ (Frébault).

1886. — [882] Pouget. C. R. **124**-1445-1897. — [883] Schiff. An. Chem. Pharm. Lieb. **164**-202-1872. — [884] Mac Cay. J. Am. Chem. **17**-770-1895 ; B. Soc. Ch. **16**-741-1896. — [885] Weinland et Gutmann. Z. anorg. Chem. **17**-409-1898. — [886] Remsen. Am. Chem. J. **11**-291-1889 et **14**-81-1892. B. Soc. Ch. **10**-670-1893. — [887] Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **106**-145-1859; Rep. Ch. pure **1**-290-1859. — [888] Jacquelain. An. Ch. Ph. **56**-113-1854. — [889] Arppe. An. Ph. Chem. Pogg. **64**-247-1845. — [890] Astre. C. R. **110**-525 et 1157-1890. — [891] Pliny Brigham. Am. Chem. J. **14**-164-1892; B. Soc. Ch. (3)-**10**-678-1893. — [892] Field. J. Chem. Soc. **63**-540-1893; B. Soc. Ch. **10**-680-1893. — [893] Frébault. B. Soc. Ch. **27**-787-1902. — [894] Vanino et Hauser. Z. anorg. Chem. **28**-219-1901; B.

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

$2\,KBr,\ BiCl^3 + 1,5$ à $2\,H^2O$ (Atkinson).
$2\,KCl,\ BiI^3$.
$3\,KI,\ 2\,BiI^3$.
$5\,KI + BiI^3$.
$2\,KCl,\ BiCl^3,\ 2,5\,H^2O$ (Rammelsberg).
$2\,KCl,\ BiCl^3$ (Arppe, Frébault).
$KI,\ (BiI^3)^2$ (Astre).
$2\,KI,\ (BiI^3)^2,\ 2\,H^2O$ (Nicklès).
$3\,KI,\ (BiI^3)^2,\ 2\,H^2O$ (Astre).
$4\,KI,\ (BiI^3)^2$ (Astre).
$6\,KI,\ (BiI^3)^2$ (Astre).

Bismuthite et bismuthate de potassium. — Ces combinaisons ont été peu étudiées.

Par électrolyse d'une dissolution de chlorure de potassium additionnée de potasse et d'oxyde de bismuth, Deichler [895] a obtenu un corps rouge sombre, hydraté qui, après lavage et dessiccation à 500°, aurait pour composition : $KBiO^2$ (métabismuthite).

Arppe [889], Jacquelain [896] et Geuther ont préparé des bismuthates bruns, rouges ou violets, en chauffant de l'acide métabismuthique avec la potasse ou le carbonate de potasse. Ces corps paraissent être des métabismuthates neutres ou acides. On a décrit aussi des sels basiques [897-898].

Frébault [898 a] a préparé des métabismuthates amorphes et décomposables par l'eau, dérivés de l'acide BiO^3H, puis des orthobismuthates cristallisés et indécomposables par l'eau dont les formules seraient : $(BiO^4)^n\,[(BiO)^3]^{n-1}\,(BiO)^2K$, n pouvant être égal à 1, 3, 4, 5 ou 6.

Hyposulfite de bismuth et de potassium. — C'est un précipité jaune, obtenu en ajoutant un sel de potassium à un mélange d'un sel de bismuth et d'hyposulfite de sodium dissous. Sa formule est :

$$K^3Bi\,(S^2O^3)^3 + H^2O.$$

On peut le préparer cristallisé [899 à 902].

Sulfates de bismuth et de potassium. — On a décrit trois sulfates doubles :

$KBi\,(SO^4)^2$ ou $K^2SO^4 + Bi^2\,(SO^4)^3$ cristallisé en aiguilles, obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure double : $2\,KCl,\ BiCl^3$ [894 et 903].

$K^3Bi\,(SO^4)^3$, ou $3\,K^2SO^4 + Bi^2\,(SO^4)^3$, précipité cristallisé préparé par l'action du sulfate de potassium sur une dissolution de bismuth dans l'acide azotique [904-905].

$K^2H\,(BiO)\,(SO^4)^2$ ou $K^2SO^4 + BiOH,\ SO^4$, précipité obtenu de la même manière que le précédent, mais avec une dissolution très concentrée de nitrate de bismuth [904].

Sulfocyanates de potassium et de bismuth. — Par l'action du sulfocyanate de potassium sur le nitrate de bismuth on obtient deux combinaisons : $Bi\,(SCAz)^3 + 3\,KSCAz$ et $Bi\,(SCAz)^3 + 9\,KSCAz$.

Soc. Ch. **28**-471-1902. — [895] Deichler Z. anorg. Chem. **20**-104-1898. — [896] Jacquelain. An. Ch. Ph. (2)-**66**-113-1837. — [897] C. Hoffmann. An. Chem. Pharm. Lieb. **223**-110-1884 ; B. Soc. Ch. **43**-150-1885. — [898] Muir et Canegie. J. Chem. Soc. **51**-77-1887 ; B. Soc. Ch. **49**-627-1888. — [898 a] Frébault. B. Soc. Ch. **27**-652-1902 ; **29**-4-1903. — [899] Carnot. C. R. **83**-338-1876. — [900] Campari. Z. anal. Chem. **23**-60-1884. — [901] Ilduysse. Z. anal. Chem. **36**-512-1897 ; **39**-9-1900. — [902] Remsen et Whiley. Am. Chem. J. **11**-470-1889. — [903] Heintz. An. Ph. Chem. Pogg. **63**-82-1844. — [904] Behrens. Z. anal. Chem. **30**-135 et 165-1891. — [905] Petersens. J. prakt. Chem. (2)-**40**-195 et 271-1889. — [906] Baker. An.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Fluovanadate de potassium $4KF + V^2F^6 + H^2O$. — Ce sel a été obtenu par E. Petersens [905] en faisant agir le fluorure V^2F^6 sur une dissolution de fluorhydrate de fluorure de potassium. D'après Werner ce serait : $5KF + VF^5$.

Fluoxyvanadates de potassium. — H. Baker [906 à 908] a annoncé que le pentoxyde V^2O^5 dissous dans le fluorhydrate de fluorure de potassium donnait un composé jaune :

$$6KF.V^2O^5, 2VOF^3 + 2H^2O$$

et que ce corps, dissous dans l'acide fluorhydrique, donnait :

$$5KF + 5HF + 2VOF^3$$

en aiguilles incolores.

E. Petersens [905], en se plaçant dans des conditions analogues, a obtenu :

$$2KF, VOF^3 \text{ puis } 4KF, VF^5, VOF^2 \text{ puis } 5KF, HF, 2VOF^3.$$

Le même auteur a préparé plusieurs fluo-oxyvanadates :

1° $2KF, VO^2F$ en dissolvant l'acide vanadique dans une dissolution chaude de fluorhydrate de fluorure de potassium. Cristaux jaunes.

2° $5KF, 2VO^2F$ en faisant cristalliser une seconde fois le précédent dans l'eau.

3° $7KF, 5VOF^3$ en dissolvant le bioxyde de vanadium dans le fluorhydrate de fluorure de potassium.

4° $2KF, 2VOF^3$.

Hypovanadate de potassium. — Crow [909] a décrit un hypovanadate de potassium : $K^2O, 2V^2O^4, 7H^2O$ cristallisé, brun, qui se transforme partiellement en vanadate incolore.

Vanadates de potassium. — Les vanadates de potassium ont été étudiés par Norblad [910], par Rammelsberg [911] et par Ditte [912].

L'orthovanadate neutre K^3VO^4 est peu connu. On l'obtient (Norblad, Rammelsberg) par l'action de l'anhydride vanadique V^2O^5 sur le carbonate de potassium.

Le pyrovanadate neutre $K^4V^2O^7$ se prépare en faisant bouillir une dissolution de métavanate KVO^3 avec de la potasse jusqu'à ce que le liquide soit amené à consistance sirupeuse; puis on laisse évaporer à froid en présence d'acide sulfurique. Ditte a obtenu $K^4V^2O^7 + 4H^2O$ et Norblad :

$$K^4V^2O^7 + 3H^2O.$$

Le métavanadate KVO^3 peut être obtenu, anhydre ou hydraté, par l'action de l'acide vanadique sur la potasse, procédé déjà indiqué par Berzélius. Suivant les conditions de la cristallisation, on a un hydrate à $5/4\,H^2O$, $3H^2O$, $2H^2O$, $3/2\,H^2O$ ou H^2O. Tous ces hydrates incolores

Chem. Pharm. Lieb. **201**-254-1880; B. Soc. Ch. **32**-401-1879. — [907] Werner. Z. anorg. Chem. **9**-386-1895. — [908] Mélikoff et Kasanezky. Z. anorg. Chem. **28**-242-1901; B. Soc. Ch. **28**-466-1902. — [909] Crow. J. Chem. Soc. **30**-453-1876; B. Soc. Ch. **27**-294-1877. — [910] Norblad. B. Soc. Ch. **21**-280-1874; **23**-66-1875. — [911] Rammelsberg. Sitz. Preuss. Akad. 5-1885. — [912] Ditte. C. R. **104**-902-1061 et 1168-1887. — [913] Scheuer. Z. anorg.

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

deviennent anhydres un peu au-dessus de 100° et donnent le métavanadate anhydre KVO^3 blanc nacré.

Berzélius a préparé un sel : $K^2V^4O^9 + 7H^2O$ qui serait un dipyrovanadate. Ditte l'a obtenu avec 8 et $10H^2O$.

Enfin il existe un certain nombre de polyvanadates dérivés presque tous du métavanadate VO^3K obtenu par Norblad avec une molécule d'eau :

1° $K^2V^4O^{11}$ ou $2KVO^3 + V^2O^5$ ou tétravanadate. En saturant une dissolution de carbonate de potassium avec de l'anhydride vanadique, on a une liqueur rouge qui laisse déposer des cristaux rouge orangé contenant 3, $3^1/_2$, 4 ou 10 molécules d'eau.

2° $K^4V^6O^{17}$ ou $4KVO^3 + V^2O^5$ ou hexavanadate neutre, préparé par Ditte avec 6 molécules d'eau et par Rammelsberg avec 2 molécules.

3° $K^2H^2V^6O^{17}$ ou $2KVO^3 + 2VO^3H + V^2O^5$ ou hexavanadate acide pouvant cristalliser avec $4H^2O$.

4° $K^{10}V^8O^{25} + 7H^2O$ (Rammelsberg), s'obtient en ajoutant de l'acide acétique au pyrovanadate.

5° $K^2V^5O^{16}$ et $K^2V^3O^{16} + 6H^2O$ (Norblad).

6° $K^6V^2O^8$ avec 9 ou $12H^2O$ (Ditte).

7° $K^8V^2O^9 + 20H^2O$ (Ditte).

Enfin on a signalé la combinaison KV^3O^8, soit $KVO^3 + V^2O^5$ anhydre ou hydratée ($3H^2O$) et les composés $2K^2O, V^2O^5$, $2V^2O^4 + 6H^2O$ et $5K^2O, 4V^2O^5$, $2V^2O^4 + H^2O$.

Pervanadates de potassium. — 1° Pervanadate KVO^4. — On l'obtient par l'action de l'eau oxygénée additionnée d'acide sulfurique sur le métavanadate dissous. C'est un précipité cristallin [913 à 915].

2° Pyropervanadates : $K^8V^5O^{26} + 2H^2O$ ou $3K^2O^2VO^4 + 2KVO^4 + 2H^2O$ et $K^4V^2O^{15}.2,5H^2O$. — On le prépare en faisant agir la potasse et l'eau oxygénée sur le sel précédent.

3° Pyropervanadate et peroxyde de potassium : $K^4V^2O^{18} + 5,5H^2O$ ou $4KO^2 + V^2O^5 + 5,5H^2O$ [916].

Combinaisons de fluorure de potassium et d'acide vanadique. — En fondant ensemble l'anhydride vanadique et le fluorure de potassium puis reprenant par l'eau, Ditte [919] a préparé :

$3V^2O^5, 2KF, 5H^2O$	$3V^2O^5, 4KF, 4H^2O$
$4V^2O^5, 2KF, 8H^2O$	$V^2O^5, 4KF, 3H^2O$
$3V^2O^5, 4KF, 6H^2O$	$3V^2O^5, 2KF, 5H^2O$
$V^2O^5, 4KF,$	$V^2O^5, 8KF, 3H^2O$
$2V^2O^5, 2KF, 8H^2O$	$V^2O^5, 4KF, 2H^2O$

Sulfites de potassium et de vanadium. — On a décrit deux sels : $K^2O, 2SO^2, 3VO^2$ (bleu), et $K^2O, 2SO^2, VO^2, 5^1/_2H^2O$ (vert) [917].

Chem. **16**-290-1897. — [914] Pissarjewsky. Z. phys. Chem. **40**-568-1902; B. Soc. Ch. **28**-686-1902. — [915] Pissarjewsky. J. Soc. phys. Chim. Russe **34**-210-1902; B. Soc. Ch. **30**-16-1903. — [916] Mélikoff et Pissarjewsky. J. Soc. phys. Chim. Russe **31**-108-1899; B. Soc. Ch. **22**-920-1899. — [917] Koppel et Behrendt. Ber. Chem. Gesell. **34**-3929-1901; B. Soc. Ch. **28**-506-1902. — [918] Friedheim. Z. anorg. Chem. **5**-445-1895. — [919] Ditte. C. R. **105**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Sulfates de potassium et de vanadium. — Berzélius avait décrit un sulfate double $K^2O, SO^3 + V^2O^5, 3SO^3$ qui se formerait en mélangeant le métavanadate avec un peu d'acide sulfurique étendu.

Piccini (920) a obtenu un véritable alun : $K^2O, SO^3 + V^2O^5, 3SO^3 + 24H^2O$ en délayant l'anhydride vanadique dans de l'eau contenant une quantité d'acide sulfurique telle que le rapport du soufre au vanadium soit égal à l'unité.

Phosphovanadates de potassium. — Friedheim (918) a décrit un grand nombre de phosphovanadates de potassium.

Cyanure de potassium et de vanadium. — Ce composé a pour formule : $K^3V(CAz)^6$ ou $(KCAz)^3 + V(CAz)^3$. On le prépare (921) en ajoutant du trichlorure de vanadium VCl^3 à une dissolution concentrée de cyanure de potassium. On précipite ensuite par l'alcool. Il donne avec les sels de plusieurs métaux (fer, cadmium, cuivre, nickel, manganèse) des sels doubles dont les colorations sont caractéristiques.

On a préparé de la même manière un composé K^2VCAzS.

Sulfocyanure de potassium et de vanadium $3KSCAz + V(SCAz)^3 + 4H^2O$. — Composé préparé par Cioci. Il donne des colorations particulières avec les sels des différents métaux (fer au maximum, cuivre, mercure, plomb, argent). Ce sont des cristaux d'un beau rouge qui deviennent anhydres à 100° (922).

Fluoniobate de potassium K^2NbF^7. — Marignac le prépare en dissolvant dans l'acide fluorhydrique le fluoxyniobate $K^2NbF^5O + H^2O$.

Fluoxyniobates de potassium. — Une dissolution d'acide niobique hydraté dans l'acide fluorhydrique, additionnée de fluorure de potassium, peut donner cinq composés différents :

1° $K^2NbF^5O + H^2O$ ou $2KF + NbF^5O + H^2O$, ou fluoxyniobate lamellaire, clinorhombique, devient anhydre à 100°. C'est le plus stable.

2° K^3NbF^6O ou $3KF + NbF^5O$ ou fluoxyniobate cuboïde, se forme en présence d'un excès de fluorure de potassium (Marignac) (923), ou encore en fondant ensemble l'oxyde Nb^2O^5 avec un excès de fluorhydrate de fluorure de potassium (924).

3° $K^3NbF^6O + HF$ ou $3KF + NbF^5O + HF$, ou fluoxyniobate aciculaire, se produit en présence d'un excès d'acide fluorhydrique.

4° $K^4Nb^3F^{14}O^3 + H^2O$ ou $5KF + 3NbF^5O + H^2O$, ou fluoxyniobate hexagonal (en réalité clinorhombique), qui prend naissance par évaporation des eaux mères du premier.

5° $K^4Nb^3F^{13}O^3 + 2H^2O$ ou $4KF + 3NbF^5O + 2H^2O$, ou fluoxyniobate anorthique, se dépose après le précédent.

1067-1887. — (920) Piccini. Z. anorg. Chem. **13**-441-1896. — (921) Locke et Edwards. Am. Chem. J. **20**-594-1898. — (922) Cioci. Gazz. Chim. ital. (1)-**29**-500-1899; B. Soc. Ch. **24**-274-1900. — (923) De Marignac. Ar. Sc. ph. nat. **23**-249-1866; An. Ch. Ph. (4)-**8**-5-1866. — (924) Baker. Ber. Chem. Gesell. **11**-1729-1878. — (925) Krüss et Nilson. Ber. Chem. Gesell.

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Krüss et Nilson ([925]) ont isolé deux autres composés :

$$2KF + 5NbO^2F \quad \text{et} \quad 2KF + NbOF^3 + Nb^2O^5.$$

Niobates de potassium. — 1° $2K^2O, Nb^2O^5 + 11H^2O$ ou : $K^4Nb^2O^7 + 11H^2O$ obtenu en fondant l'acide niobique avec un grand excès de potasse ou de carbonate ([926]).

2° $KNbO^3$ préparé par Joly ([927]) en faisant réagir l'acide et la potasse dans le fluorure de calcium fondu.

3° K^2O, $2Nb^2O^5 + 5{,}5H^2O$ ou $2K^2Nb^4O^{11} + 11H^2O$, préparé par fusion de deux molécules d'acide niobique et une molécule de potasse ou deux de carbonate ([926]).

4° $3K^2O$, $4Nb^2O^5$ obtenu par Joly ([927]) en fondant l'anhydride niobique avec le sulfate de potassium.

5° $3K^2O$, $2Nb^2O^5 + 13H^2O$ ou $K^6Nb^4O^{15} + 13H^2O$, obtenu par Marignac en traitant le suivant par un excès de potasse. Il perd $7H^2O$ à 100°.

6° $4K^2O$, $3Nb^2O^5 + 16H^2O$ ou $K^8Nb^6O^{19} + 16H^2O$, préparé en fondant ensemble du pentoxyde Nb^2O^5 avec un poids double de potasse, reprenant par l'eau et évaporant dans le vide. Redissous dans l'eau, il donne par évaporation lente : $K^{16}Nb^{14}O^{45} + 23H^2O$ (Marignac).

7° Enfin si l'on fait bouillir une dissolution de fluoxyniobate, additionnée de bicarbonate de potassium, il se précipite une poudre insoluble : $K^2O, 3Nb^2O^5 + 5H^2O$ (Marignac).

Fluotantalate de potassium. — Le fluotantalate de potassium : K^2TaF^7 ou $2KF + TaF^5$ a été obtenu pour la première fois par Berzélius ([928]) en mélangeant à chaud des dissolutions d'acide hydrofluotantalique et de potasse.

Il a été étudié par Rose ([929]) et par Marignac ([930]).

Sa dissolution aqueuse se décompose en partie même à froid, et plus rapidement à l'ébullition; elle laisse déposer un précipité qui contient à peu près une molécule d'anhydride tantalique pour 2 molécules de fluotantalate. C'est peut-être un fluoxytantalate ou un mélange. Cependant Joly ([931] et [927]) n'a pu obtenir de fluoxytantalate pur.

Tantalates de potassium. — Berzélius avait déjà signalé l'existence de plusieurs tantalates obtenus en faisant dissoudre l'acide tantalique dans la potasse dissoute ou fondante. D'après Marignac ([932]) il n'y aurait que deux tantalates de potassium :

1° $KTaO^3$. C'est le métatantalate neutre. Il s'obtient en chauffant au rouge l'hexatantalate.

2° $4K^2O$, $3Ta^2O^5 + 16H^2O$ ou $K^8Ta^6O^{19} + 16H^2O$. C'est l'hexatantalate, que l'on prépare en faisant fondre ensemble dans un creuset d'ar-

20-1689-1887; B. Soc. Ch. **48**-495-1887. — ([926]) Santesson. B. Soc. Ch. **24**-52-1875. — ([927]) Joly. An. Scient. de l'Ec. normale sup. **6**-125-1876; Encyclopédie chimique Frémy, niobium 22-1888. — ([928]) Berzélius. Traité de chimie **3**-97-1847; An. Ch. Ph. **29**-300-1825. — ([929]) Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **99**-488-1856. — ([930]) De Marignac. An. Ch. Ph. (4)-**9**-267-1866. — ([931]) Joly. C. R. **81**-1266-1875. — ([932]) De Marignac. An. Ch. Ph. (4)-**9**-249-1866.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

gent l'anhydride tantalique avec 2 ou 3 fois son poids de potasse, ou bien avec 4 ou 5 fois son poids de carbonate. Il est isomorphe avec le niobate correspondant (Marignac). Rose a signalé aussi des composés K^5TaO^5, $K^2Ta^4O^{11}$, $K^4Ta^6O^{17}$, $K^3Ta^7O^{19}$ [933], mais leur existence n'est pas certaine.

Deville et Damour [934] ont préparé un composé $3K^2O + 4Ta^2O^5$, ou $K^6Ta^8O^{23}$ en maintenant au rouge pendant plusieurs heures de l'anhydride tantalique avec un excès de sulfate de potassium. Ce corps est analogue au niobate : $3K^2O + 4Nb^2O^5$ obtenu par Joly.

Pertantalate de potassium $K^3TaO^8 + 1/2H^2O$. — Ce composé se prépare par l'action de l'eau oxygénée en excès sur l'hexatantalate et précipitation par l'alcool [935].

Borures de potassium. — On sait seulement qu'en fondant du potassium avec du bore (Davy) ou de l'anhydride borique (Berzélius), on obtient une masse grise ou brune qui, en présence de l'eau, dégage de l'hydrogène.

D'après Balmein, on obtiendrait un boroazoture de potassium $K^3B^2Az^5$ en chauffant au rouge blanc un mélange de 7 parties d'anhydride borique et 20 parties de cyanure de potassium [936].

Fluoborate de potassium KBF^4. — C'est un précipité gélatineux ou une poudre blanche qui se forme quand on ajoute l'acide fluoborique BF^4H à un sel de potassium [936-937]. On peut aussi dissoudre dans une dissolution aqueuse d'acide fluorhydrique en excès parties égales d'acide borique et de carbonate de potasse.

Le précipité gélatineux qui se forme au début présente des reflets irisés particuliers; après séparation par le filtre, il perd sa transparence et forme une poudre blanche, farineuse, comme l'amidon.

La dissolution aqueuse est neutre au tournesol lorsqu'elle est récente : quelque temps après, elle devient acide. Si alors on la neutralise avec de la potasse, elle redevient peu à peu acide, et l'expérience peut se répéter plusieurs fois. L'acide sulfurique l'attaque difficilement.

D'après Monte-Martini, le fluoborate de potassium est dimorphe (octaèdres réguliers et prismes orthorhombiques) [938]. $K^2B^2F^2O^6 + H^2O$. En traitant le fluoborate de potassium par l'eau oxygénée, on obtient un fluohyperborate ou :

$$KO-O-BF-O-O-BF-O-O-OK + H^2O$$ [939-940].

— [933] Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **100**-551-1857. — [934] Deville et Damour. C. R. **53**-1044-1861. — [935] Mélikoff et Pissarjewsky. Z. anorg. Chem. **20**-346-1898. — [936] Berzélius. Traité de chimie **3**-94 et 106-1847. — [937] Stolba. Chem. Centr. Bl. 395-1872. — [938] Monte-Martini. B. Soc. Ch. **16**-1233-1896. — [939] Mélikoff et Lordkijanidze. Ber. Chem. Gesell. **32**-3510-1900. — [940] Petrenko. J. Soc. phys. Chim. Russe **34**-37-1902; B. Soc.

[R DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Borates de potassium. — Tous les borates isolés jusqu ici sont considérés comme des métaborates :

KBO^2 métaborate neutre.
KBO^2, $BO^2H + 2H^2O$.
KBO^2, $2BO^2H + 3H^2O$.
KBO^2, $2BO^2H + 1{,}5H^2O$.
KBO^2, $4BO^2H + 2H^2O$.
K^2O, $6B^2O^3 + 10H^2O$ ou KBO^2, $5BO^2H + 2{,}5H^2O$ [945].

Le premier s'obtient en fondant ensemble une molécule d'anhydride borique et une molécule de carbonate de potassium. On reprend par l'eau et on évapore dans le vide. Cristaux clinorhombiques [941-942].

Le sel acide $KBO^2 + BO^2H + 2H^2O$ se sépare lorsqu'on ajoute, à l'ébullition, de l'acide borique à du carbonate de potassium, puis ensuite de la potasse. Prismes à 6 pans [943].

Le sel acide $KBO^2 + 2BO^2H + 3H^2O$ cristallise dans la préparation précédente si l'on prend une quantité insuffisante de potasse.

Le composé : $KBO^2 + 2BO^2H + 1{,}5H^2O$ se sépare en refroidissant une solution contenant deux molécules d'acide borique et une molécule de carbonate [944]. Rammelsberg [945] a préparé $KBO^2 + 4BO^2H + 2H^2O$ en ajoutant dix molécules d'acide borique.

D'après Bloxam [946], il existerait un pyroborate $K^4B^2O^5$.

Le Chatelier [947] a obtenu par voie sèche un borate : $K^2B^8O^{13}$ ou

$$2KBO^2 + 3B^2O^3.$$

Par l'action de l'eau oxygénée, on a isolé un perborate de potassium [948].

Combinaisons du potassium avec le carbone. — Davy et Berzélius avaient obtenu, en chauffant le potassium avec le charbon au rouge blanc, une masse noire décomposable par l'eau; elle paraît aussi se produire dans la préparation du potassium. Berthelot [949] a constaté qu'en chauffant le potassium au rouge sombre, dans une atmosphère d'acétylène, il se produit successivement deux combinaisons C^2HK et C^2K^2.

Moissan [950], en chauffant au four électrique un mélange de charbon et de carbonate de potassium, obtient une matière noire contenant une petite quantité de l'un de ces corps, probablement du second C^2K^2. Dès la température ordinaire le potassium absorbe (Moissan) l'acétylène en mettant l'hydrogène en liberté et en formant le composé C^2HK, matière blanche qui se décompose par la chaleur en fournissant de l'acétylène et le carbure C^2K^2 incolore.

Il prépare le premier composé C^2KH à l'état de pureté, sous forme de

Ch. **28**-822-1902. — [941] Schabus. Bestimmung der Krystallisationsgestalten Vienne 1855. — [942] Berzélius. An. Ph. Chem. Pogg. **34**-568-1835. — [943] Laurent. An. Ch. Ph. (2)-**67**-215-1858. — [944] Reissig. An. Chem. Pharm. Lieb. **127**-33-1863. — [945] Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **95**-199-1855. — [946] Bloxam. Dictionnaire de chimie de Wurtz **2**-1145-1876. — [947] Le Chatelier. B. Soc. Ch. **21**-35-1899. — [948] Mélikoff et Pissarjewsky. J. Soc. Chim. Russe **30**-693-1898; B. Soc. Ch. **22**-920-1899. — [949] Berthelot. An. Ch. Ph. (4)-**9**-385-1866. — [950] Moissan. C. R. **126**-302-1898. — [951] Moissan. C. R. **127**-911-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

paillettes cristallisées, incolores par l'action à froid de l'acétylène sur le potassammonium dissous dans un excès d'ammoniac liquéfié (951). C'est un réducteur très énergique.

Combinaisons du potassium avec l'oxyde de carbone. — Il est probable que les produits noirs ou rouges, qui se forment constamment pendant la préparation du potassium, contiennent des combinaisons de même ordre, mais on ne peut les préparer à peu près pures que par action de l'oxyde de carbone sur le potassium ou sur le potassammonium. Par la première méthode, action de l'oxyde de carbone sur le potassium chauffé vers 80°, on obtient des matières amorphes, noires d'après Liebig (952) et Lerch (953), grises d'abord, puis, si l'on chauffe davantage, rouges d'après Brodie (954). La composition est déduite du volume d'oxyde de carbone absorbé et correspond à COK ou $(COK)^n$.

D'après Liebig, cette substance est soluble dans l'eau qui la décompose. Le produit de Brodie réagit sur l'eau avec une explosion violente et détone même quelquefois spontanément. Nietzki et Benckiser (955) ont constaté que cette matière (préparée par la méthode de Liebig), et dont la formule serait $K^6C^6O^6$, n'est pas explosive, mais le devient lorsqu'elle a été exposée à l'air humide.

La potasse dissout le produit de Brodie et laisse une poudre rouge qui serait le rhodizonate de potassium (sel de l'acide rhodizonique $C^6H^4O^6$) et transformable par oxydation en croconate $K^2C^5O^5$ (956). Par l'action de l'acide chlorhydrique on obtient un acide $C^{10}H^{10}O^{10}$ qui donne par oxydation : $C^{10}H^8O^{10}$ et $C^{10}H^{26}O^{23}$. La matière rouge de Brodie serait le sel de potassium de l'acide $C^4H^{10}O^{10}$ qui se change, par fixation d'eau, en acide rhodizonique $C^6H^4O^6$. Le terme final de l'oxydation serait l'oxalate de potassium.

Joannis (957) a préparé un potassium-carbonyle KCO beaucoup plus pur en faisant réagir à — 50° l'oxyde de carbone sec sur une dissolution concentrée de potassammonium dans l'ammoniac liquéfié. La liqueur mordorée devient d'abord bleue, puis d'un blanc rosé. En la laissant revenir à la température ordinaire, l'ammoniac se dégage et il reste une poudre d'un blanc rosé.

CARBONATE DE POTASSIUM $KCO^3 = 138{,}30$ (C, 8,67 ; O, 34,71 ; K, 56,62)

Préparation. — Le carbonate de potasse ou de potassium neutre KCO^3 ne se rencontre pas naturellement; on l'obtient en transformant d'autres sels de potassium par des méthodes assez différentes. Ces opérations constituent une branche importante de l'industrie chimique. On en indiquera seulement ici le principe (voy. plus loin p. 185).

1898. — (952) Liebig. An. Ch. Ph. (2)-**56**-324-1834. — (953) Lerch. An. Chem. Pharm. Lieb. **124**-20-1862. — (954) Brodie. Quart. J. Chem. Soc. **12**-269-1860. — (955) Nietzki et Benckiser. Ber. Chem. Gesell. **18**-499 et 1833-1885 ; B. Soc. Ch. **45**-666 et 670-1886. — (956) Will. An. Chem. Pharm. Lieb. **118**-177 et 187-1861. — (957) Joannis. C. R. **116**-1518-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

L'extraction de la potasse des silicates naturels n'a pas, industriellement, une très grande importance. Les principaux essais, tentés dans cette voie, consistaient à désagréger par la chaux au rouge les feldspaths potassiques et enlever du produit obtenu les sels alcalins par des traitements par l'eau chaude sous pression; on traitait ensuite les liquides par le gaz carbonique.

L'extraction de la potasse des tissus des animaux se réduit actuellement au traitement du suint de mouton. La partie soluble du suint contient des sels de divers acides organiques dont la base principale est la potasse, mélangée d'un peu de chaux et de magnésie. On évapore ces eaux et on calcine. La matière charbonneuse obtenue donne, par épuisement par l'eau, beaucoup de carbonate de potassium, un peu de sulfate et de chlorure et de très petites quantités de sels de soude. Ce mélange, obtenu par évaporation, ou *salin brut*, est alors purifié par divers procédés (lessivages méthodiques, cristallisations partielles, etc.).

Mais les principales méthodes de préparation industrielle du carbonate de potasse sont basées sur l'utilisation des sels potassiques contenus dans les végétaux ou dans les eaux des mers.

La potasse est absorbée dans le sol par tous les végétaux et constitue un des éléments essentiels à leur développement; elle se retrouve dans leurs tissus à l'état de sels formés par divers acides organiques et en proportions fort différentes suivant l'espèce du végétal, son âge, et la nature de l'organe que l'on analyse [938]. Par l'incinération, ces sels de potasse se retrouvent dans les cendres à l'état de carbonate dont le carbone provient des acides organiques primitivement combinés et des autres composés carbonés des tissus. Ils s'y trouvent d'ailleurs en quantité très variable.

Ces cendres peuvent être préparées par l'incinération directe du végétal. C'est la cendre de bois. Dans certains cas, elles constituent un sous-produit d'une autre industrie; ainsi l'industrie extrait de la betterave d'abord le sucre, et traite ensuite les résidus (mélasses) par la fermentation et la distillation pour en retirer de l'alcool; enfin le dernier résidu (vinasses), où tous les sels de potasse se sont concentrés, est incinéré et les cendres obtenues sont utilisées pour la préparation du carbonate de potasse. Au même type, se rattachent les cendres des lies de vin.

Les cendres de bois ont été pendant longtemps la matière première principale et presque exclusive pour cette industrie. Elles contiennent en moyenne 10 à 15 pour 100 de carbonate de potasse. On en extrait ce sel par un lessivage méthodique, en utilisant la grande solubilité du carbonate. Le résidu insoluble (charrée) est utilisé comme engrais. Le liquide est évaporé et laisse une matière saline appelée *salin* ou *salin brut*. On la purifie d'abord en la grillant dans des fours. Le produit est blanc; c'est la potasse perlasse (pearl ashes, cendres perlées); elle peut contenir

1893. — [938] G. André. C. R. **129**-1262-1899. — [939] Ortlieb et Müller. B. Soc. Ch.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

70 pour 100 de carbonate de potasse et divers autres sels : sulfate, chlorure, silicate de potassium. On purifie ensuite ce produit par divers procédés, dont le plus simple consiste à le dissoudre dans l'eau, et à séparer, par cristallisation, les impuretés moins solubles qui se déposent les premières ; la cristallisation finale donne la *potasse raffinée*.

Les lies de vin donnent, par incinération, une cendre très riche en carbonate de potasse (cendres gravelées), contenant à peine 6 pour 100 de carbonate et sulfate de calcium que l'on peut éliminer presque complètement en reprenant par une petite quantité d'eau.

Les vinasses de betteraves laissent, à l'incinération, un produit qui contient de 10 à 25 pour 100 de carbonate de calcium et quelques centièmes de carbonate de soude, de sulfate et chlorure de potassium, et aussi de cyanure de potassium. Il existe un grand nombre de procédés qui permettent d'enrichir ce salin de betterave ; les principaux sont basés sur la grande solubilité du carbonate de potasse. Finalement, on obtient la *potasse raffinée de betterave*.

Mais la matière première, la plus ordinairement employée aujourd'hui pour la préparation du carbonate de potasse, est le chlorure de potassium extrait des eaux de la mer ou des dépôts salins de Stassfurt, ou bien le sulfate de potassium de Stassfurt.

On peut transformer le chlorure de potassium en carbonate par plusieurs méthodes :

1° Au moyen d'opérations calquées sur le procédé Leblanc pour la transformation du chlorure de sodium en carbonate de soude, c'est-à-dire : traitement par l'acide sulfurique qui donne du sulfate, puis réaction du sulfate de potassium sur le charbon et le carbonate de calcium. Le procédé Solvay n'est pas applicable industriellement aux sels de potassium.

2° En remplaçant, dans le procédé Solvay, le chlorure de sodium par le chlorure de potassium et le bicarbonate d'ammoniaque par le bicarbonate de triméthylamine (Ortlieb et Müller) (959).

3° En faisant passer un courant de gaz carbonique dans une dissolution de chlorure de potassium tenant en suspension de la magnésie ou du carbonate de magnésium (Engel). Il se produit la réaction suivante :

$$3\,MgCO^3 + 2\,KCl + CO^2 + H^2O = MgCl^2 + 2\,(MgCO^3.KHCO^3).$$

Le carbonate double se précipite. On le décompose par la chaleur, ce qui fournit du carbonate neutre de potasse qui sera entraîné par un lavage à l'eau, et du carbonate de magnésie qui rentre dans la fabrication.

En dehors de ces méthodes industrielles, il existe un grand nombre de procédés de laboratoire qui permettent d'obtenir le carbonate de potassium pur en petite quantité. Ainsi, presque tous les sels organiques de potassium, grillés au rouge, laisseront un résidu de carbonate pur. L'oxalate acide, le bitartrate peuvent servir de matière première. On peut aussi saturer par du gaz carbonique une dissolution de potasse pure, ce qui donne du bicarbonate $KHCO^3$, et calciner ce sel acide qui se transforme en carbonate neutre.

[*R. DE FORCRAND*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Propriétés physiques. — Le carbonate de potassium forme une masse solide blanche, très déliquescente, à réaction alcaline.

$D_0 = 2{,}50$ (Quincke) ([35]), $D = 2{,}00$ (Braun), 2,264 (Karsten), 2,267 (Filhol), 2,29 (Clarke, Schröder) ([960]). Au point de fusion, $D = 2{,}2$ (Quincke).

Il fond à 1045° ([155]), 1150° ([961]), 1200° ([35]), et se solidifie vers 852°.

Au rouge blanc, il perd des traces d'anhydride carbonique et commence à se vaporiser ([962]).

Le carbonate de potassium est très soluble dans l'eau. Les tables de solubilité ont été données par Poggiale ([963]) et par Mulder ([964]).

Les densités des solutions ont été mesurées par Gerlach ([150]).

Gerlach ([965]) a déterminé les coefficients de dilatation de ces dissolutions entre 10° et 50°. Marignac ([207]) en a mesuré les chaleurs spécifiques, et Doumer ([156]) les indices de réfraction.

La dissolution saturée bout à 135° (Poggiale, Legrand, Kremers, Mulder).

Le carbonate de potassium est soluble dans la glycérine ([396]).

Il ne se dissout pas dans l'alcool absolu.

Il est insoluble dans l'ammoniaque concentrée ([170]).

La chaleur spécifique du sel solide est 0,21623 entre 25° et 99° (Regnault) ([296]), 0,206 entre 17° et 47° (Kopp), ce qui donne 29,81 ou 28,43 pour la molécule.

L'abaissement du point de congélation de l'eau, pour 1 gr. de sel dissous dans 100 gr. d'eau, est de 0°,517 (Rudorff) ([159]), ou 0°,505 (Raoult) ([161]); d'après ce dernier nombre, l'abaissement moléculaire du point de congélation serait 41,8, mais la concentration a une grande influence sur l'abaissement du point de congélation; en étudiant ce phénomène, De Coppet a cru pouvoir conclure qu'il existait un hydrate défini dans les dissolutions ([160]).

Propriétés chimiques. — On a décrit plusieurs hydrates cristallisés du carbonate de potassium :

$K^2CO^3 + 4H^2O$ obtenu par Gerlach.

$K^2CO^3 + 3H^2O$. — Il cristallise, en prismes orthorhombiques, d'une dissolution concentrée à une température inférieure à + 10° ([968]).

$K^2CO^3 + 2H^2O$. — Cet hydrate s'obtient en tables ou octaèdres orthorhombiques par le refroidissement lent d'une dissolution chaude de densité 1,6 (Berzélius, Bérard, Giese, Gerlach, Poggiale ([969])).

$K^2CO^3 + 1{,}5H^2O$ ou $2K^2CO^3 + 3H^2O$. — Cet hydrate s'obtient par évaporation d'une dissolution concentrée en présence d'un léger excès de potasse ([967 et 970 à 975]).

37-45-1882; Muller. **43**-578-1885; **47**-579-1887. — ([960]) Schröder. Ber. Chem. Gesell. **11**-2017-1878. — ([961]) Braun. An. Ph. Chem. Pogg. **154**-190-1874. — ([962]) Scheerer. An. Chem. Pharm. Lieb. **116**-149-1860. — ([963]) Poggiale. An. Ch. Ph. (3)-**8**-468-1843. — ([964]) Mulder. Scheikund Verhandel. Rotterdam 96-1864. — ([965]) Gerlach. Jahresb. 47-1859. — ([966]) Bérard. An. Ch. Ph. **71**-50-1809. — ([967]) Pohl. Sitz. Akad. Wien. **41**-650-1860. — ([968]) Morel. B. Soc. Min. **15**-7; B. Soc. Ch. (3)-**7**-250-1892. — ([969]) Poggiale. An. Ch. Ph. (3)-**3**-475-1842. — ([970]) Stœdeler. An. Chem. Pharm. Lieb. **133**-371-1865. — ([971]) Rammelsberg. Neueste Forschungen Leipzig 74-1857. — ([972]) De Marignac. An. Min. (5)-**13**-54-1857. — ([973]) Kenngott.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

$K^2CO^3 + H^2O$. — D'après Pohl, l'hydrate précédent perd une demi-molécule d'eau à 100° et donne une masse effleurie : $K^2CO^3 + H^2O$.

Tous ces hydrates deviennent anhydres à 135° (Pohl).

La tension d'efflorescence de l'hydrate $K^2CO^3 + 2H^2O$ est, d'après Lescœur (974), de $1^{mm},5$ à $+20°$ et de 100 mm à $+100°$.

Quoique très stable, le carbonate de potassium anhydre est décomposé au rouge par la vapeur d'eau (Gay-Lussac et Thénard), et par l'hydrogène (Dittmar) (975). Le carbone le réduit à température élevée en donnant du potassium et de l'oxyde de carbone.

L'hydrogène sulfuré déplace partiellement l'acide carbonique en dissolution et donne un mélange de bicarbonate $KHCO^3$ et de sulfure acide KHS (Baur) (976).

La chaux, en liqueurs étendues, donne du carbonate de calcium et de la potasse caustique; en dissolutions concentrées, c'est la réaction inverse qui se produit.

Le carbonate de potassium dissous absorbe un peu d'anhydride carbonique à l'air et se transforme partiellement en bicarbonate.

Tous les acides forts le décomposent en dégageant du gaz carbonique. D'après Terreil (977), le sulfure d'antimoine n'agit pas sur sa dissolution pour donner une réaction analogue à celle qui produit le kermès avec le carbonate de soude.

Données thermiques. — La chaleur de dissolution du sel anhydre est donnée par la formule (978) :

$$+6^{Cal},50 + 0,074\,(t - 15°),$$

celle de l'hydrate $K^2CO^3 + 1,5H^2O$ est de $-0^{Cal},58$ (Thomsen) (979), ce qui donne, pour la fixation de $1,5H^2O_{liq}$ $+6^{Cal},88$ à partir du sel anhydre, ou $+5^{Cal},16$ pour une molécule d'eau solide. D'après Berthelot (213), la chaleur de dissolution de cet hydrate varie avec la température.

La chaleur de dilution d'une dissolution concentrée est négative et très faible ($-0,10$ à $-0,70$), ce qui permet de conclure à l'existence d'un hydrate dans la dissolution, et concorde avec les résultats de De Coppet.

La chaleur de neutralisation de CO^2 dissous par $2KOH$ dissous est de $+20^{Cal},20$ (Berthelot).

On en déduit, à partir des éléments :

$$C\,sol_{diam} + O^3\,gaz + K^2\,sol = K^2CO^3\,sol + 273^{Cal},4.$$

Usages. — Le carbonate de potassium est employé dans l'industrie comme matière première pour la fabrication du potassium, du verre à base de potasse, des savons, du chromate et de l'acétate de potassium, etc.

An. Chem. Pharm. Lieb. **133**-372-1865. — (974) Lescœur. An. Ch. Ph. (7)-**9**-557-1896. — (975) Dittmar. Chem. Centr. Bl. (1)-119-1889. — (976) Rousseau. Encyclopédie chimique Frémy. Potassium 141-1887. — (977) Terreil. B. Soc. Ch. **21**-215-1874. — (978) Berthelot et Ilosway. An. Ch. Ph. (5)-**29**-305-1885. — (979) Thomsen. Thermoch. Untersuch. **3**-129-1886. — (980) Pisani.

[R. DE FORCRAND]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

BICARBONATE DE POTASSIUM $KHCO^3 = 100,16$
(C : 11,98 ; O : 47,93 ; K : 39,09 ; H : 1,00)

Ce composé a été rencontré une seule fois dans la nature (kalicine) [980].

Préparation. — Le carbonate acide $KHCO^3$ se forme lorsqu'on sature de gaz carbonique une dissolution de carbonate neutre K^2CO^3 concentrée. Le bicarbonate, moins soluble, se dépose. On lave les cristaux à l'eau froide [981 à 983].

On peut aussi faire agir sur une dissolution de chlorure de potassium additionnée d'ammoniaque un courant de gaz carbonique, méthode qui correspond à la fabrication industrielle du bicarbonate de soude par le procédé Solvay; mais ici le rendement est peu élevé, le bicarbonate de potasse étant beaucoup plus soluble que le sel de soude correspondant [984]. On obtient même du bicarbonate de potasse, en chauffant une dissolution de carbonate neutre avec du carbonate d'ammoniaque du commerce, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz ammoniac; par refroidissement, le bicarbonate cristallise [985].

Une autre méthode consiste à saturer de gaz carbonique de la potasse caustique dissoute dans l'alcool.

Industriellement, on peut le préparer en saturant à moitié par l'acide acétique une dissolution de carbonate neutre [986 à 988]; c'est un sous-produit de la fabrication de l'acétate de potassium.

D'après Woehler [989], le carbonate neutre se change facilement en bicarbonate lorsqu'il est mélangé avec du charbon; le produit obtenu par la calcination de la crème de tartre, humecté d'eau, donne une absorption rapide de gaz carbonique.

Propriétés. — C'est un sel anhydre $KHCO^3$, en cristaux clinorhombiques d'un angle *mm* de 138°. Sa densité est 2,158. Sa saveur est salée. Sa réaction au tournesol est faiblement alcaline.

Ces cristaux sont stables à l'air à froid lorsqu'ils sont secs, ou du moins ne perdent que très peu de gaz carbonique vers 30°. Chauffé à l'air, ce sel ne se dissocie notablement qu'à partir de 100°; dans un courant d'hydrogène, d'azote ou d'air, il perd des quantités croissantes de gaz carbonique et d'eau lorsque la température s'élève et laisse finalement un résidu de carbonate neutre. A 140°, sa tension de dissociation est de 63 mm. La présence de l'eau facilite beaucoup cette dissociation, surtout dans le vide [990 à 993]. La solubilité a été déterminée par Poggiale [963] et par Dibbits [984].

C. R. **60**-918-1865. — [981] Weitzel. An. Pharm. Chem. Lieb. **4**-80-1832. — [982] Mohr. An. Pharm. Chem. Lieb. **29**-268-1839. — [983] Duflos. N. Archiv. Br. (2)-**23**-305-1840. — [984] Dibbits. J. prakt. Chem. (2)-**10**-447-1874; B. Soc. Ch. **23**-461-1875. — [985] Duflos. N. Archiv. Br. **29**-50-1829. — [986] Seilmeyer. Ar. Kastner. **2**-495. — [987] Félix. Archiv. Br. **38**-151-1831. — [988] Handbuch der anorg. Chem. Gmelinkraut. **2**-25-1886. — [989] Woehler. An. Chem. Pharm. Lieb. **24**-49-1837. — [990] Gernez. C. R. **64**-606-1867. — [991] Gautier. C. R. **83**-277-1876. — [992] Lescœur. An. Ch. Ph. (6)-**25**-423-1892. — [993] Rose.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

La densité de la dissolution saturée à 10° est de 1,556 [994].

La conductibilité électrique des dissolutions a été mesurée par Treadkiel et Reuter [995].

Il est presque insoluble dans l'alcool absolu (1 partie dans 1200).

Données thermiques. — La chaleur de dissolution du bicarbonate solide est $-5^{Cal},3$ (Berthelot).

Les chaleurs de neutralisation sont :

	$2CO^2$ diss. $+ 2KOH$ diss.	$+22^{Cal},00$
	CO^2 diss. $+ 2KOH$ diss.	$+20^{Cal},20$
d'où	CO^2 diss. $+ CO^3K^2$ diss.	$+1^{Cal},80$

ce qui indique une dissociation presque complète en liqueurs étendues.

La chaleur de formation à partir des éléments est :

$$C_{sol\ diamant} + O^3_{gaz} + H_{gaz} + K_{sol} = CO^3KH_{sol} + 230^{Cal},4.$$

Métacarbonate ou bicarbonate anhydre de potassium $C^2O^5K^2$ (?). — Cailletet [996] a signalé une combinaison qui est peut-être ce bicarbonate anhydre; il l'obtient en faisant agir le gaz carbonique liquéfié sur le carbonate neutre.

Sesquicarbonate de potassium $K^2CO^3 + 2KHCO^3 + nH^2O$. — Berthollet, en 1809, puis Rose, Poggiale, Rammelsberg [997], Flückiger [998] ont décrit des sels mixtes de cette composition, plus ou moins hydratés.

Percarbonate de potassium $K^2C^2O^6$. — L'électrolyse des dissolutions de carbonate neutre donne des résultats différents suivant la température. Au-dessus de $+10^0$, les choses se passent comme si l'acide carbonique CO^3H^2 était décomposé en ions H^2 et CO^3, ce dernier réagissant sur l'eau à l'anode pour donner $CO^3H^2 + O$. Mais au-dessous de $+10^0$ et avec des dissolutions concentrées, l'acide se décomposerait en ions CO^3H et H, puis $2CO^3H$ se souderaient à l'anode pour former l'acide percarbonique $C^2O^6H^2$.

Pratiquement, on verse dans un vase refroidi à 10° une solution de carbonate neutre K^2CO^3 saturée à 10°; on emploie, comme diaphragme, un vase poreux de pile, comme cathode une lame de platine et comme anode un fil de platine. Le courant est de 5 ampères et 5 volts. On maintient la température à -16^0. Il se sépare à l'anode une poudre amorphe d'un blanc bleuté qu'il faut filtrer et dessécher rapidement [999 à 1002]. Sa formule est $K^2C^2O^6$. Il est toujours mélangé avec 10 pour 100 environ de carbonate et de bicarbonate. C'est un agent d'oxydation énergique. Sa dissolution aqueuse se décompose lentement à froid et rapidement

An. Ph. Chem. Pogg. **34**-149-1835. — [994] Anthon. Chem. Centr. Bl. 650-1861. — [995] Treadkiel et Reuter. Z. anorg. Chem. **17**-192-1898. — [996] Cailletet. C. R. **75**-1272-1872. — [997] Rammelsberg. Ber. Chem. Gesell. **16**-273-1883; B. Soc. Ch. **40**-196-1883. — [998] Flückiger. Ber. Chem. Gesell. **16**-1143-1883; B. Soc. Ch. **40**-451-1883. — [999] Constam et Von Hausen. Z. Elektr. **3**-137-1896. — [1000] Von Hausen. Z. Elektr. **3**-445-1897; B. Soc. Ch. **18**-825-1897. — [1001] Von Hausen. Chem. N. **77**-65-1898;

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

à chaud en donnant : $K^2CO^5 + CO^2 + O$. Avec les acides, il fournit de l'eau oxygénée. A l'état sec, il est stable.

Tanatar [1003], par l'action de l'eau oxygénée sur le carbonate neutre, a obtenu un percarbonate hydraté impur, probablement $K^2CO^4 + 3H^2O$. Kazanetsky [1004] a isolé de la même manière :

$$K^2CO^5 + 2H^2O^2 \text{ et } K^2CO^5 + 3H^2O^2.$$

SULFOCARBONATE DE POTASSIUM $K^2CS^3 = 186,48$ (C : 6,45 S : 41,57 K : 41,99)

C'est le sel neutre de l'acide sulfocarbonique.

On le prépare au moyen du monosulfure de potassium K^2S et du sulfure de carbone CS^2. Il suffit de faire digérer à 50° du monosulfure avec un excès de sulfure de carbone et d'évaporer. On peut aussi dissoudre le monosulfure de potassium dans un peu d'alcool et y verser du sulfure de carbone aussi longtemps qu'il s'y dissout. La liqueur se partage alors en trois couches : la couche supérieure est une dissolution alcoolique des deux corps qui ont réagi, la couche moyenne est formée par du sulfure de carbone; la couche inférieure est une dissolution aqueuse sirupeuse du sulfocarbonate; il suffit de l'évaporer.

Dans l'industrie on a recours à la méthode indiquée par Dumas [1005 à 1007]. On agite en vase clos du sulfure de carbone avec une dissolution concentrée de monosulfure de potassium, puis on chauffe à 50°. La dissolution de ce sel est ordinairement brune, mais cela tient à la présence de polysulfures. Lorsqu'il est pur, sa dissolution est de couleur orangé; si elle est concentrée, elle devient presque rouge. Elle laisse déposer à 50° des cristaux jaunes formés par un hydrate. Ces cristaux sont très déliquescents. Chauffés entre 60° et 80° à l'abri de l'humidité, ce corps devient anhydre et rouge : en même temps il perd son apparence cristalline. Sa formule est alors K^2CS^3.

Il est très soluble dans l'eau. Les densités des solutions ont été mesurées par Delachanal [1008] :

A l'air sec, le sulfocarbonate de potassium s'oxyde en donnant de la potasse anhydre K^2O, du bisulfure K^2S^2 et du sulfure de carbone (Dumas). Les acides le décomposent, en mettant en liberté l'acide sulfocarbonique CS^3H^2 qui se transforme très vite en sulfure de carbone et hydrogène sulfuré [1009]. Le gaz carbonique suffit pour produire cette décomposition.

On a donné plusieurs méthodes pour évaluer la richesse des dissolutions employées pour combattre le phylloxera de la vigne [1010 à 1013]. Le sulfure de carbone se dissout aussi dans les dissolutions de polysul-

B. Soc. Ch. **20**-425-1898. — [1002] Bach. J. Soc. Chim. Russe **29**-575-1897. — [1003] Tanatar. Ber. Chem. Gesell. **32**-1544-1899. — [1004] Kazanetsky. J. Soc. Chim. Russe **34**-588-1902 ; B. Soc. Ch. **30**-592-1903. — [1005] Dumas. C. R. **69**-647-1869 ; An. Ch. Ph. (5)-**7**-61-1876. — [1006] Mermet. B. Soc. Ch. **26**-120-1876. — [1007] Vincent. C. R. **84**-701-1877. — [1008] Delachanal. An. Ch. Ph. (5)-**12**-141-1877. — [1009] Rommier. C. R. **80**-1586-1875. — [1010] Delachanal et Mermet. C. R. **81**-92-1875. — [1011] David et Rommier. C. R. **81**-156-1875. — [1012] Finot et Bertrand. An. Ch. Ph. (5)-**9**-142-1876. — [1013] David

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

fures de potassium; mais les composés qui se produisent sont très solubles dans l'alcool, tandis que le sulfocarbonate s'y dissout à peine [1014-1015].

Carbamate de potassium CO^2KAzH^2. — On l'obtient, en saturant à 0°, par du gaz carbonique, de l'éthylate de potassium dissous dans l'alcool absolu additionné d'ammoniac.

CYANURE DE POTASSIUM $KCAz = 65,19$ (Az : 21.54; C : 18,41; K : 60,05)

Préparation. — Wiggers [1018] a proposé la neutralisation de la potasse par l'acide cyanhydrique. Cet acide, obtenu au moyen de l'acide sulfurique agissant sur le ferrocyanure de potassium, réagit sur une dissolution alcoolique de potasse (1 partie de potasse solide dans 2 ou 3 parties d'alcool à 90 pour 100). On refroidit la dissolution de potasse pendant la neutralisation. Le cyanure, peu soluble dans l'alcool, se précipite à mesure qu'il se forme et le liquide se prend en une masse pâteuse qu'on lave avec de l'alcool froid. Puis on presse le cyanure dans des feuilles de papier poreux et on dessèche rapidement. Le produit ainsi préparé est très pur, mais d'un prix de revient élevé.

La réaction de l'azote sur le charbon mélangé à du carbonate de potassium a donné lieu à quelques essais industriels [1019]. Dans un haut fourneau, on superpose des couches alternatives de charbon et de carbonate de potasse et on porte le tout à une haute température dans un violent courant d'air. Le cyanure de potassium formé fond et se rassemble au fond du fourneau. Mais il est impur et ne peut guère être utilisé que pour la préparation du ferrocyanure.

La réaction des matières organiques azotées sur le carbonate de potassium donne aussi du cyanure impur; on l'utilise plutôt pour obtenir directement le ferrocyanure en ajoutant du fer au mélange.

Plusieurs méthodes sont basées sur la réaction d'un mélange d'azote et de gaz d'éclairage déshydrogéné sur un mélange de carbonate de potassium ou de potasse et de charbon [1020]. L'azote employé est obtenu en désoxygénant l'air atmosphérique par les sulfures alcalins ou mieux le cuivre au rouge, tandis que l'oxyde de cuivre formé sert à déshydrogéner le gaz d'éclairage qui régénère le cuivre, ou bien encore l'azote provient des gaz de la cheminée débarrassés des anhydrides carbonique et sulfureux au moyen de la chaux. La pureté du produit dépend de celle du carbonate ou de la potasse employés. On le purifie par sublimation [1021-1022].

Mais le procédé le plus usité consiste à préparer d'abord le ferrocyanure $K^4Fe(CAz)^6 + 3H^2O$, en calcinant des matières organiques azotées

et Rommier. An. Ch. Ph. (5)-**9**-572-1876; (5)-**12**-82-1877. — [1014] Gélis. C. R. **81**-282-1875. — [1015] Dreschel. J. prakt. Chem. (2)-**16**-180-1877; B. Soc. Ch. **31**-400-1879. — [1016] Moissan. B. Soc. Ch. **27**-227-1902. — [1017] Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**9**-154-1876. — [1018] Wiggers. An. Pharm. Chem. Lieb. **29**-65-1839. — [1019] Bunsen. Report of the British Association 145-1845. — [1020] Durwell. B. Soc. Ch. **26**-481-1876. — [1021] Alber. Ber. Chem. Gesell. **14**-1126-1881. — [1022] De Lambilly. Chem. Centr. Bl. **2**-1015-1892;

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

avec du carbonate de potassium et du fer. On en retire le cyanure de potassium soit par simple calcination :

$$K^4Fe(CAz)^6 = 4KCAz + FeC^2 + Az^2,$$

soit par d'autres réactions plus compliquées.

La méthode primitive a été décrite par Geiger ([1023-1024]).

On chauffe le ferrocyanure, bien desséché, dans une cornue en porcelaine ou dans un creuset de fer, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'azote. A ce moment, une prise d'essai de la substance fondue au centre doit être non pas brune, mais incolore. Geiger recommande de ne pas maintenir trop longtemps inutilement les matières au rouge blanc parce que le cyanure se décomposerait lui-même en partie en donnant de l'azote et un carbure qui ensuite, par l'action de l'eau, dégagerait de l'hydrogène.

Le carbure de fer, par refroidissement, se dépose au fond du vase ou contre les parois. Au milieu, se rassemble le cyanure de potassium qui cristallise en cubes. Mais il vaut mieux, avant sa solidification, en séparer la plus grande partie par décantation. On dissout ensuite ce qui reste soit avec l'eau froide soit avec l'alcool chaud à 60 pour 100. L'emploi de l'eau n'est pas sans inconvénients, à moins d'opérer rapidement et à basse température, parce qu'il peut se reformer du ferrocyanure. De la dissolution aqueuse, on précipite le cyanure par l'alcool concentré à froid ([1025-1026]). Le principal défaut de cette méthode vient de ce que, dans cette réaction, le tiers du cyanure de potassium, uni au cyanure de fer dans le ferrocyanure, se trouve perdu par suite de la formation du carbure de fer et de l'azote.

Pour y remédier, P. et E. Rodgers ([1027]) ont proposé de mélanger 8 parties de ferrocyanure sec avec 3 parties de carbonate de potassium et de calciner dans les mêmes conditions. Le carbure de fer et l'azote, au lieu de se séparer, réagissent alors sur le carbonate :

$$FeC^2 + Az^2 + K^2CO^3 = 2KCAz + FeCO^3,$$

et la totalité du cyanogène se fixe. Mais Liebig ([1028]), qui a également recommandé cette méthode, a fait remarquer qu'elle ne remédiait que d'une façon insuffisante à l'inconvénient signalé, attendu que le carbonate de fer se détruit, cédant d'abord du gaz carbonique, puis réagissant par l'oxygène du protoxyde de fer sur une des deux molécules de cyanure de potassium formées pour la transformer en cyanate, de sorte que l'intervention du carbonate de potassium fournit en réalité :

$$FeC^2 + Az^2 + K^2CO^3 = KCAz + CO^2 + Fe + KCAzO,$$

et que finalement la réaction totale est :

$$K^4Fe(CAz)^6 + K^2CO^3 = 5KCAz + CO^2 + Fe + KCAzO,$$

et il reste encore un sixième du cyanure primitif qui n'est pas à l'état de cyanure mais à l'état de cyanate ([1029]).

Ber. Chem. Gesell. **25**-879e-1892. — ([1025]) Geiger. An. Chem. Pharm. Lieb. **1**-44-1832. — ([1024]) Berzélius. Traité de chimie **3**-98-1847. — ([1025]) Clarck. Lond. med. Gaz. May. 1831. — ([1026]) Chevallier. J. Chim. Méd. déc. 1830. — ([1027]) P. et E. Rodgers. Ph. Mag. (3)-**4**-95-1834. — ([1028]) Liebig. An. Chem. Pharm. Lieb. **41**-286-1842. — ([1029]) Clemm. An. Chem. Pharm.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Woehler a proposé, pour empêcher la formation du cyanate, de mélanger à la masse une partie de charbon. Dans ce cas, il n'y a pas de cyanate et tout le cyanogène est bien à l'état de cyanure de potassium, mais il est alors mélangé de charbon.

P. et E. Rodgers ont encore recommandé de chauffer un mélange de 15 parties de carbonate de potassium et 10 parties de bleu de Prusse $Fe^7(CAz)^{18}$, mais, dans ce procédé comme dans celui de Woehler, il faut ensuite retirer le cyanure de potassium par un traitement à l'alcool faible, ce qui est coûteux et assez long.

Beaucoup d'autres méthodes industrielles ont été proposées dans ces dernières années, surtout depuis que l'on consomme de grandes quantités de cyanures alcalins pour le traitement des minerais d'or (cyanuration) ([1030]).

L'une d'elles prend pour point de départ le sulfocarbonate d'ammonium que l'on prépare en dissolution concentrée par l'action du sulfure de carbone sur une dissolution d'ammoniaque. On chauffe ensuite pour transformer ce corps en sulfocyanate d'ammonium $CAzSAzH^4$, puis, par addition de potasse, en sulfocyanate de potassium CAzSK. Ce dernier composé sec est fondu avec de la litharge qui donne du cyanate de potassium, lequel est enfin réduit par le charbon à l'état de cyanure de potassium ([1031-1032]). Ce procédé ressemble beaucoup à celui qu'avait indiqué Giles, puis de Gunzbourg et Tchernak pour obtenir le ferrocyanure.

D'autres procédés cherchent à utiliser l'azote de l'ammoniaque ou de la triméthylamine préparée aujourd'hui industriellement, notamment par la Société de Croix (Nord).

La triméthylamine se scinde par la chaleur ([1033]) en cyanure d'ammonium, acide cyanhydrique et carbures d'hydrogène. Les gaz passent dans de l'acide sulfurique étendu qui forme du sulfate d'ammoniaque et met en liberté une nouvelle quantité d'acide cyanhydrique. Puis les gaz acides se combinent avec une dissolution de potasse et donnent du cyanure de potassium assez concentré.

L'ammoniac, agissant au rouge sur un mélange de charbon et de carbonate de potassium, a été aussi recommandé ([1034 à 1036]).

D'autres auteurs ont proposé l'action de l'azote sur le carbure de potassium ([1037]) C^2K^2. Il y a fixation directe d'azote, suivant une observation ancienne de Berthelot (1869).

L'amidure de potassium $KAzH^2$ pourrait aussi agir sur le charbon, mais la réaction n'a été utilisée industriellement que pour la fabrication

Lieb. **61**-250-1847. — ([1030]) Conroy. J. Soc. Chem. Ind. **15**-8; B. Soc. Ch. **16**-1413-1896. — ([1031]) Warren. Chem. N. **62**-252-1890; B. Soc. Ch. (3)-**6**-67-1891. — ([1032]) Playfair. Chem. Centr. Bl. 399-1891. — ([1033]) Ortlieb et Müller. 1884; Wagner, Fischer et Gautier. Traité de Chim. Ind. **1**-644-1892. — ([1034]) Siepermann. Chem. Centr. Bl. 291-1887. — ([1035]) Bulby. J. Soc. Chem. Ind. **11**-744. — ([1036]) Barr et Macfarlane. J. Soc. Chem. Ind. **12**-602. — ([1037]) Caro et Franck. D. R. P. 88365; 92587; 95660. — ([1038]) Berringer. D. R. P. 90999.

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

du cyanure de sodium [1038]. On doit citer aussi la réaction du phospham PAz^2H sur le carbonate de potassium et le charbon [1039].

L'industrie prépare très souvent, surtout en vue de la cyanuration, un mélange de cyanure de potassium et de cyanure de sodium exempt de cyanate, en faisant fondre ensemble le ferrocyanure bien desséché, une molécule avec deux atomes de sodium [1040] :

$$K^4Fe(CAz)^6 + 2Na = 4KCAz + 2NaCAz + Fe.$$

Les impuretés que l'on trouve dans le cyanure de potassium du commerce peuvent être le carbonate, le cyanate, le sulfocyanate, le ferrocyanure, le sulfate [1041-1042].

Formation. — Le cyanure de potassium prend encore naissance dans les réactions suivantes :

1° Par l'union directe du cyanogène et du potassium ou l'action de l'acide cyanhydrique sur le potassium ou sur son hydrure [1016].

2° Par la fusion du salpêtre avec le charbon ou une matière organique [1017].

3° Lorsqu'on décompose des matières organiques azotées en les calcinant avec du carbonate de potassium.

Propriétés. — Obtenu par fusion c'est une masse blanche, opaque, en cristaux cubiques. Par évaporation lente de la dissolution concentrée, on obtient des octaèdres réguliers anhydres dont la densité est 1,520 [1043]. Il est déliquescent et assez fusible ; très toxique. Sa réaction est alcaline au tournesol.

Il est presque insoluble dans l'alcool absolu qui le précipite de ses dissolutions aqueuses concentrées. 100 parties d'alcool à 95° n'en dissolvent que 1,25 parties à l'ébullition.

L'abaissement du point de congélation pour 1 gr. de sel et 100 gr. d'eau est de 0°,495, ce qui donne pour abaissement moléculaire 52,2 [161]. Le cyanure de potassium est très stable à l'état sec. A l'air, à haute température, il donne du cyanate. Le gaz carbonique sec est sans action sur le sel solide, mais lorsque ce gaz traverse une dissolution, il déplace totalement l'acide cyanhydrique. D'ailleurs, l'air sec et l'hydrogène agissent de même et chassent l'acide cyanhydrique, mais la réaction n'est alors que partielle [1044]. Le gaz carbonique à chaud réagit sur le sel anhydre qui noircit d'abord puis redevient blanc en dégageant de l'oxyde de carbone [1045].

Les dissolutions de cyanure de potassium ont l'odeur de l'acide cyanhydrique et s'altèrent très lentement à froid en se colorant en brun. Par la chaleur elles dégagent de l'ammoniac et se changent en formiate

$$KCAz + 2H^2O = KHCO^2 + AzH^3.$$

— [1039] Vidal. Chem. Centr. Bl. **2**-242-1898. — [1040] Erlenmayer. Handbuch anorg. Chem. Dammer **2**-101-1892. — [1041] Schneider. Ber. Chem. Gesell. **28**-1540-1895 ; B. Soc. Ch. **14**-1186-1895. — [1042] Mellor. Z. anal. Chem. **40**-17-1901 ; B. Soc. Ch. **26**-954-1901. — [1043] Bædeker. Jahresb. 17-1860. — [1044] Naudin et De Montholon. B. Soc. Ch. **26**-122-1876. — [1045] Eloart. Chem. Centr. Bl. 770-1886. — [1046] Vallach. Ber. Chem. Gesell. **7**-902-1874 ;

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

L'hydrogène sulfuré colore la dissolution concentrée en rouge-brun, et il se dépose bientôt des aiguilles jaunes ([1046]) de chryséane $C^4H^5Az^3S^2$. L'anhydride sulfureux brunit aussi une dissolution froide de cyanure de potassium à 40 pour 100, et laisse déposer lentement une combinaison cristallisée en aiguilles groupées en sphères : $KCAz + SO^2 + H^2O$ (cyanosulfite de potassium). Ce composé est assez stable; les acides étendus, agissant sur sa dissolution, donnent un sel acide :

$$KCAz + HCAz + 2SO^2 + 3H^2O$$

que l'eau chaude décompose (cyanosulfite acide de potassium), et ses eaux mères saturées de gaz sulfureux abandonnent un autre sel acide :

$$KCAz + KHSO^3 + SO^2 \text{ ([1047])}.$$

Le permanganate de potassium oxyde à froid les dissolutions du cyanure de potassium qu'il change en cyanate; à chaud il donne des acides azoteux, azotique, oxalique, formique, carbonique, de l'ammoniaque et de l'urée ([466, 522, 1048-1049]).

Les dissolutions sont oxydées aussi par le chlorure de chaux qui fournit un précipité de cyanate de calcium ([1050]).

Dans la plupart des réactions faites avec le cyanure fondu, il agit comme un réducteur énergique en se transformant en cyanate; les oxydes de fer, de cuivre, etc., sont immédiatement réduits (Liebig) ([1028]). Une réaction du même genre se produit lorsqu'on le fait fondre avec des sulfures d'étain ou d'antimoine; il se change alors en sulfocyanure de potassium.

Les dissolutions peuvent dissoudre un grand nombre de corps : chlorure d'argent, sulfures de cuivre, d'argent, d'or; le zinc, le fer, le nickel et le cuivre s'y dissolvent, même à l'abri de l'air, en dégageant de l'hydrogène; le cadmium, l'argent et l'or seulement en présence de l'air :

$$2Au + 4KCAz + O + H^2O = 2(AuCAz, KCAz) + 2KOH \text{ ([1051-1052])}.$$

Il forme, avec d'autres cyanures métalliques, un grand nombre de cyanures doubles.

Il détone lorsqu'on le chauffe avec du nitrite ou du chlorate de potassium dans un creuset. Les deux dissolutions fournissent, par évaporation dans le vide sec, un sel double : $KCAz + KAzO^2 + 1/2H^2O$ qui fait explosion entre 400° et 500° avec une extrême violence. C'est un explosif qui n'est sensible ni à la pression, ni au choc, ni à l'étincelle électrique.

L'iode se dissout dans les dissolutions de cyanure de potassium en les colorant en brun d'abord, puis la liqueur se décolore et abandonne des cristaux formés par un iodure de cyanogène (Liebig) ([1056]). D'après Langlois ([1057]), ce serait un cyanure double de potassium et d'iode :

$$KCAz + ICAz.$$

B. Soc. Ch. **23**-19-1875. — ([1047]) Etard. C. R. **88**-649-1879. — ([1048]) Baudrimont. C. R. **89**-1115-1879. — ([1049]) Voillard. An. Chem. Pharm. Lieb. **259**-377-1890. — ([1050]) Zino. J. Pharm. Ch. (4)-**22**-101-1875. — ([1051]) Elsner. J. prakt. (2)-**37**-333-1888. — ([1052]) Maclaurin. J. Chem. Soc. **67**-199-1895; B. Soc. Ch. **14**-614-1895. — ([1056]) Liebig. An. Chim. Pharm. Liebig **1**-355-1832. — ([1057]) Langlois. An. Ch. Ph. (3)-**60**-220-1860. — ([1058]) Schlagdenhaufen.

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Ces cristaux sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. De leur dissolution éthérée, se dépose une autre combinaison : $4CAz + ICAz + 4H^2O$.

L'électrolyse des dissolutions donne de l'anhydride carbonique, de l'ammoniaque et de la potasse ([1058-1059]).

Données thermiques. — La chaleur de dissolution est de $-5^{Cal},01$ (Thomsen), de $-2^{Cal},86$ (Berthelot) ([623]).

La chaleur de neutralisation est : $HCAz_{diss} + KOH_{diss} + 5^{Cal},00$, ce qui donne, à partir des éléments : $+64^{Cal},70$ ([1060]).

Usages. — Le cyanure de potassium est employé pour la galvanoplastie; l'industrie en consomme aujourd'hui des quantités considérables pour le traitement des minerais d'or.

Isocyanate de potassium $KCAzO$ ou $O=C=AzK$. — C'est le produit ordinaire de l'oxydation du cyanure de potassium. La plupart des procédés de préparation consistent à chauffer un oxyde métallique avec le cyanure de potassium. Ainsi Liebig faisait fondre dans un creuset le cyanure et ajoutait, par petites portions, de la litharge en poudre. Le métal réduit se sépare en un culot au-dessous de la couche fondue. On épuise alors la masse avec de l'alcool ([1061]).

Par suite, on peut prendre comme point de départ le mélange de ferrocyanure desséché (8 p.) et de carbonate de potassium (3 p.) et, après fusion, ajouter au cyanure formé 15 parties de minium et faire fondre de nouveau ([1062-1063]). Le minium et la litharge peuvent être remplacés par le bichromate de potassium ([1064 à 1067]) ou le bioxyde de manganèse (Wurtz). On dissout dans l'alcool à 85° à l'ébullition.

L'isocyanate se produit aussi par l'action du cyanogène sur le carbonate de potassium (Gay-Lussac), ou bien en faisant fondre l'azotate de potassium avec du charbon (Berthelot) ([1017]).

Ce sel forme des lames cristallines anhydres qui sont des prismes quadratiques ([1068]), $D = 2,048$ (Mendius) ([1069]), 2,056 (Schröder) ([1070]).

Il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool absolu.

Les acides forts, ajoutés à la dissolution très concentrée, donnent un cyanurate acide $C^3Az^3O^3KH^2$.

La chaleur de dissolution est $-5^{Cal},17$ (Berthelot) ([1071]), et la chaleur de formation, à partir des éléments, de $+99^{Cal},60$.

Cyanate de potassium $KOCAz$ ou $C\equiv Az-OK$. — On l'obtient, mais mélangé avec l'isocyanate par l'action de la potasse sur le para-

J. Pharm. Ch. (3)-44-100-1863. — ([1059]) Bartoli et Papazogli. Gazz. Chem. Ital. 13-57; B. Soc. Ch. 40-283-1883. — ([1060]) Berthelot. C. R. 91-79-1880. — ([1061]) Liebig. An. Chem. Pharm. Lieb. 38-113-1841; 41-289-1842. — ([1062]) Clemm. An. Chem. Pharm. Lieb. 66-382-1848. — ([1063]) Léa. Jahresb. 789-1861. — ([1064]) Chichester. Jahresb. 238-1875. — ([1065]) Bell. Chem. N. 32-100-1875. — ([1066]) Gattermann. Ber. Chem. Gesell. 23-1224-1890. — ([1067]) Erdmann. Ber. Chem. Gesell. 26-2442-1893; B. Soc. Ch. 12-64-1894. — ([1068]) Brugnatelli. Z. Kryst. 26-628; Ber. Chem. Gesell. 27-837-1894. — ([1069]) Mendius. Jahresb. 17-1860. — ([1070]) Schröder. Ber. Chem. Gesell. 12-503-1879. — ([1071]) Berg

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

cyanogène; on le prépare en faisant agir le chlorure de cyanogène liquide CAzCl sur une dissolution concentrée de potasse (1072).

Isosulfocyanate de potassium KCAzS ou S=C=AzK. — Il cristallise avec une demi-molécule d'eau. On le prépare par l'action du persulfocyanate sur une dissolution alcoolique de potasse (1073). L'iodure d'éthyle fournit l'essence de moutarde.

Sulfocyanate de potassium KSCAz ou C≡Az-SK. — D'après Lowe (1074), une dissolution de ferrocyanure donne, avec du monosulfure ou avec un mélange de potasse et de soufre, par une ébullition prolongée, du sulfure de fer précipité et une dissolution de sulfocyanate.

Henneberg (1075) fond dans un creuset de fer 17 parties de carbonate de potassium avec 3 parties de soufre et 46 parties de ferrocyanure sec. On maintient la température au rouge pendant assez longtemps pour détruire l'hyposulfite qui se forme au début. On reprend par l'eau, on sature par l'acide sulfurique et l'on évapore. Finalement on fait cristalliser dans l'alcool (1077).

Frœdhe (1078) fait fondre ensemble une partie de ferrocyanure et trois parties d'hyposulfite sec (1079) :

$$2K^4Fe(CAz)^6 + 12K^2S^2O^3 = 12KSCAz + 9SO^4K^2 + K^2S + 2FeS.$$

Gélis (1080) décompose le dithiosulfocarbonate d'ammonium (obtenu en combinant le sulfure de carbone au monosulfure d'ammonium) par le monosulfure de potassium.

Fleck (1081) a recommandé l'action du sulfure de potassium fondu sur un mélange de sulfate d'ammonium de charbon et de soufre.

Babcock (1082), puis Skey (1083) proposent l'action du soufre sur le cyanate.

Le cyanure de potassium agit lentement à froid sur le trisulfure de potassium pour donner le sulfocyanate (1084) :

$$K^2S^3 + 2KCAz = 2KSCAz + K^2S.$$

Ce sel forme de longs prismes striés ou des aiguilles. Sa densité est 1,886 à 1,906 (1045). Il fond à 161°,2 (1085). Après la fusion, il se colore en bleu, puis, si l'on continue à chauffer, redevient blanc (1086-1087). Il se dissout dans l'anhydride sulfureux liquéfié et s'y comporte au point de vue ébullioscopique comme un non-électrolyte (204).

Le permanganate de potassium l'oxyde en solution alcaline, en donnant du cyanate et du sulfate; en solution acide il se produit du cyanure (466). L'acide azotique ou l'acide azoteux donne avec une dissolu-

THELOT. An. Ch. Ph. (5)-4-105; 5-482-1875. — (1072) BANNOW. Ber. Chem. Gesell. 4-253-1871. — (1073) FLEISCHER. Ber. Chem. Gesell. 4-190-1871. — (1074) LOWE. Jahresb. 407-1853. — (1075) HENNEBERG. An. Chem. Pharm. Lieb. 73-229-1850. — (1076) LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 50-345-1844; 51-288-1844. — (1077) MEILLET. J. Pharm. 27-628-1841. — (1078) FRŒDHE. An. Ph. Chem. Pogg. 119-317-1863. — (1079) DOBBIN. Chem. N. 77-131-1898. — (1080) GÉLIS. Annales du Conservatoire des Arts et Métiers 3-50. — (1081) FLECK. Polyt. J. Dingler 169-209-1863. — (1082) BABCOCK. B. Soc. Ch. 6-447-1866. — (1083) SKEY. B. Soc. Ch. 20-516-1873. — (1084) JOANNIS. An. Ch. Ph. (5)-26-534-1882. — (1085) POHL. Jahresb. 59-1851. — (1086) NÖLLNER. Jahresb. 445-1856. — (1087) GILES. Chem. N. 83-61-1901; B. Soc.

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

tion concentrée une coloration bleue qui diminue par la chaleur ou lorsque l'on étend d'eau [1088-1089].

L'électrolyse des solutions aqueuses a été étudiée par Bunge [1090].

La solubilité est de 177,2 parties dans 100 parties d'eau à 0° et de 217 parties à +20° [1091]. En présence du chlorure de thallium, il y a partage [1092].

On a décrit les deux sels doubles suivants :

$$Bi(SCAz)^3 + 3KSCAz \quad \text{et} \quad Bi(SCAz)^3 + 9KSCAz$$ [804].

L'abaissement du point de congélation de l'eau, pour 1 gr. de sel dissous dans 100 gr. d'eau, est de 0,342, soit pour l'abaissement moléculaire : 33,2 [161].

D'après les expériences de Joannis [1084] la chaleur de formation à partir des éléments est de +46^{Cal},90. La chaleur de dissolution est de —6^{Cal},10.

Séléniocyanate de potassium KSeCAz. — Berzélius [1093 à 1095] le préparait en fondant dans une cornue du ferrocyanure sec avec du sélénium : $K^4Fe(CAz)^6 + Se^4 = 4KSeCAz + FeC^2 + Az^2$.

Ce procédé a été modifié par Muthmann et Schröder [1096].

Le sel cristallise en aiguilles très déliquescentes.

L'action du chlore ou de l'iode sur le séléniocyanate de potassium donne d'abord un séléniocyanate de potassium et de sélénium : $C^3Az^3KSe^4,H^2O$ ou $C^2Az^2Se^3 + KSeCAz + H^2O$, puis un composé $C^3Az^3KSe^3$ [1097].

Siliciures de potassium. — D'après Berzélius [1098], le silicium et le potassium réagissent au rouge et donnent une masse d'un gris brun foncé qui est entièrement soluble dans l'eau avec dégagement d'hydrogène. On peut aussi l'obtenir en réduisant la silice anhydre au rouge par la vapeur de potassium, mais il est alors mélangé de silicate. Berzélius admet aussi que, dans la réduction du fluosilicate de potassium par le potassium, il se forme un siliciure de potassium. D'après Winckler [1099], le silicium chauffé au rouge ne se combine pas au potassium en vapeurs.

Deville [1100] ne croit pas à l'existence des siliciures de potassium ; cependant il n'a répété les expériences de Berzélius qu'avec le sodium. Les résultats de Deville sont d'ailleurs confirmés par Vigouroux [1101] qui a opéré sur le sodium et le potassium.

D'après Moissan [1102], le silicium en présence du potassium se change superficiellement en siliciure.

Ch. **26**-195-1901. — [1088] Besnon. Jahresb. 459-1852. — [1089] E. W. Davy. Jahresb. 294-1865. — [1090] Bunge. Ber. Chem. Gesell. **3**-297-1870. — [1091] Rüdorff. Ber. Chem. Gesell. **2**-68-1869. — [1092] Knupfer. Z. ph. Chem. **26**-255-1898 ; B. Soc. Ch. **22**-82-1899. — [1095] Berzélius. Traité de chimie **3**-105-1847. — [1094] Schielerup. An. Chem. Pharm. Lieb. **109**-125-1859. — [1095] Kypke et Neger. An. Chem. Pharm. Lieb. **115**-207-1860. — [1096] Muthmann et Schröder. Ber. Chem. Gesell. **33**-1765-1900 ; B. Soc. Ch. **24**-857-1900. — [1097] Verneuil. B. Soc. Ch. **41**-18-1884 ; **46**-193-1886 ; An. Ch. Ph. (6)-**9**-526-1886. — [1098] Berzélius. Traité de chimie **2**-80-1846. — [1099] Winckler. J. prakt. Chem. **91**-197-1864. — [1100] Deville. An. Ch. Ph. (3)-**49**-62-1857. — [1101] Vigouroux. An. Ch. Ph. (7)-**12**-156-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

FLUOSILICATE DE POTASSIUM K^2SiF^6

Le fluosilicate de potassium K^2SiF^6 ou $SiF^4 + 2KF$ a été rencontré dans les fumerolles du cratère de Vulcano (Iles Lipari) [1105]; on l'obtient toutes les fois que l'on ajoute à du fluorure de potassium ou à tout autre sel de potassium dissous une dissolution d'acide hydrofluosilicique SiF^6H^2 [1104-1105]. Par évaporation de la dissolution aqueuse, ce composé cristallise. On l'obtient aussi par l'union directe du fluorure de potassium et du fluorure de silicium (Truchot) [1106], par l'action du fluorure de silicium sur la potasse (Truchot), et par neutralisation de l'acide hydrofluosilicique par la potasse (Scheele). Stolba [1107] l'a obtenu aussi en ajoutant du fluoborate au verre soluble.

Ce composé forme de très petits cristaux rhomboédriques (Berzélius), octaèdres réguliers (de Marignac) [1108].

$D_{17°,5} = 2,665$ (Stolba). Il fond au rouge sombre, puis dégage [1109] du fluorure de silicium et laisse un résidu de fluorure de potassium.

Il est très peu soluble dans l'eau : 100 parties d'eau dissolvent 1,2 parties de sel à 17°,5, et 1 partie à 100°. La dissolution saturée froide est complètement précipitée par addition de son volume d'alcool [1110].

Le potassium le décompose au rouge, en donnant du fluorure de potassium et du silicium. C'est l'ancien procédé de préparation du silicium; mais on préfère aujourd'hui employer l'aluminium pour cette réduction (Vigouroux) [1111].

L'électrolyse du sel fondu fournit du silicium amorphe (Ullick).

Le fluosilicate fondu dissout facilement un poids égal de silice en donnant un liquide clair, sans dégagement de gaz. Par refroidissement, on obtient un émail blanc qui se dissout dans l'eau en laissant un résidu de silice. C'est peut-être un oxyfluosilicate : K^2O, SiF^2O. Le fluorure de potassium dissout aussi le silicate $K^2Si^2O^5$.

La chaleur de formation du fluosilicate solide à partir de SiF^4_{gaz} et $2KF_{diss}$ est de $+22^{Cal},80$ [1106]. La chaleur de neutralisation de l'acide par $2KOH_{diss}$ est $+22^{Cal},00$.

Silicates de potassium. — Bien qu'ils aient été étudiés depuis longtemps, l'histoire des silicates de potassium est encore fort obscure.

Déjà, au XVIIe siècle, Van Helmont [1112] savait préparer une *liqueur des cailloux*, en faisant fondre de la silice pilée avec un excès d'alcali, et en laissant le produit exposé à l'humidité. Glauber donnait aussi quelques détails sur cette opération. Fuchs, en 1825, prépara un autre silicate à excès de silice, également soluble dans l'eau mais non déliquescent (verre soluble).

1897. — [1102] Moissan. B. Soc. Ch. **27**-1205-1902. — [1103] Cossa. B. Soc. Min. **5**-61-1882; B. Soc. Ch. **41**-651-1884. — [1104] Berzélius. Traité de chimie **3**-96-1847. — [1105] Stolba. J. prakt. Chem. **102**-2-1867; **103**-396-1868. — [1106] Truchot. C. R. **98**-1550-1884. — [1107] Stolba. Jahresb. 211-1872. — [1108] De Marignac. An. Min. (5)-**12**-19-1857. — [1109] Ullick. Sitz. Akad. Wien. (2)-**52**-115-1865. — [1110] Rose. An. Ph. Ch. Pogg, **80**-403-1850. — [1111] Vigouroux. An. Ch. Ph. (7)-**12**-5-1897. — [1112] Van Helmont. Ortus medicinæ Lyon 56-

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

On admet généralement l'existence de trois silicates distincts.

Métasilicate K^2SiO^3. — Il correspond au carbonate neutre ordinaire. On l'obtient, d'après Rose[1113], en fondant ensemble une molécule d'anhydride silicique, 60 gr., et une molécule de carbonate, 158gr,15. La molécule d'anhydride carbonique est chassée, et, si l'on prend un excès de carbonate, il ne se dégage encore qu'une molécule de gaz carbonique, ce qui conduit, pour la formule du silicate formé à K^2SiO^3. Berzélius[1114] paraît avoir obtenu le même composé en cristaux nacrés par fusion de la silice avec un excès de potasse.

Dans les deux cas, le métasilicate est déliquescent et donne, en absorbant l'humidité, la *liqueur des cailloux*, que l'on peut préparer aussi en dissolvant la silice gélatineuse dans la potasse.

Disilicate de potassium $H^2Si^2O^5$. — C'est une matière non cristallisée obtenue en dissolvant la silice gélatineuse dans un excès de potasse bouillante et ajoutant à la liqueur refroidie son volume d'alcool[1115].

Tétrasilicate de potassium $K^2Si^4O^9$. — C'est le verre soluble, ou *wasserglas* de Fuchs[1116]. On le prépare en fondant ensemble 15 parties de sable quartzeux pur, une partie de charbon de bois en poudre, et 10 parties de carbonate de potassium. La masse a un aspect vitreux mais est colorée en noir. L'eau bouillante la dissout lentement mais complètement, sauf le résidu de charbon. Par évaporation, on obtient le tétrasilicate, masse vitreuse, dure, difficilement fusible. Ordinairement, on utilise la dissolution dont on évalue la richesse d'après sa densité; une dissolution de 1,25 de densité contient 28 pour 100 de silicate. Les acides et beaucoup de sels dissous la précipitent et semblent former des silicates insolubles moins riches en potassium (Forchhammer).

D'après Kuhlmann[1117], on obtient des dissolutions analogues en chauffant sous pression, dans des autoclaves, le silex pulvérisé et la potasse dissoute.

Cependant l'étude théorique de ces composés est encore incomplète. Ainsi, d'après Scheerer[1118], lorsqu'on fait agir la silice anhydre au rouge sur le carbonate de potassium, la quantité de gaz carbonique dégagé par une molécule d'anhydride silicique dépend de la quantité de carbonate employé, de la température et de la durée de l'expérience, et l'on pourrait obtenir, suivant ces conditions, des compositions variables, depuis K^2SiO^3 jusqu'à $K^8Si^3O^{10}$, de plus en plus riches en potasse à mesure que l'on augmente la quantité de carbonate et que l'on élève la température.

Van Bemmelen[1119] a obtenu des mélanges de silicates, les uns solubles, les autres insolubles, par dissolution de la silice gélatineuse dans la potasse. Ordway[1120] a préparé, par une méthode analogue, les silicates $2K^2O, 9SiO^2$,

1656. — [1113] Rose. An. Ph. Gilbert. **73**-84-1823. — [1114] Berzélius. Traité de chimie **3**-155-1847. — [1115] Forchhammer. An. Ph. Chem. Pogg. **35**-359-1835. — [1116] Fuchs. J. Chem. Ph. Schweigger. **24**-378-1878; 67-418-1883. — [1117] Kuhlmann. Girardin. Chimie élémentaire **2**-486-1880. — [1118] Scheerer. An. Chem. Pharm. Lieb. **116**-149-1860. — [1119] Van

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

et K^2O, $8SiO^2$, puis $13K^2O$, $51SiO^2$, $6H^2O$. Forchhammer a obtenu un précipité gélatineux : K^2O, $24SiO^2$ par l'action de la silice sur le carbonate de potassium dissous et bouillant.

Enfin, une dissolution de verre soluble de Fuchs, additionnée de potasse, placée sur un dialyseur, laisse diffuser la potasse et s'enrichit de plus en plus en silice ([1121]).

L'électrolyse des silicates alcalins a été étudiée par Kulhenberg et Lincoln ([1122]).

Usages. — Le verre soluble de Fuchs est l'objet d'applications nombreuses. Il a été employé comme *préservateur d'incendie*, surtout dans les théâtres, parce que les matières combustibles (bois, toiles, décors), imprégnées de verre soluble, brûlent et se consument sans flamme.

La craie ou la pierre calcaire, enduite de verre soluble et exposée à l'air, se transforme superficiellement en silicate de calcium d'une grande dureté (silicatisation des pierres). Le verre soluble produit un effet analogue avec le plâtre. Il est employé aussi pour fixer la couleur des peintures murales. Mais pour la plupart de ces applications, on trouve avantage à le remplacer par le verre soluble de sodium qui coûte moins cher, ou par le verre soluble mixte (sodium et potassium).

Fluotitanate de potassium K^2TiF^6. — Berzélius ([1123]) le prépare en versant de la potasse dans une dissolution d'acide hydrofluotitanique ($2HF$, TiF^4) jusqu'à ce que le précipité, qui se produit au début, cesse de se dissoudre dans la liqueur. Le sel cristallise par refroidissement.

On l'obtient aussi par fusion du rutile avec trois fois son poids de carbonate de potassium, et en reprenant la masse par l'acide fluorhydrique étendu.

De Marignac en a fait l'étude cristallographique ([1124]). Dissous dans l'acide fluorhydrique concentré, le sel hydraté donne directement le sel anhydre ([1125]). Par l'action de l'eau oxygénée, il paraît se transformer en un composé : $K^2TiF^4O^2$ impur.

Titanates de potassium. — On connaît un sel neutre et trois sels acides.

A. Sel neutre. — On le prépare anhydre en fondant ensemble l'anhydride titanique avec la potasse ou le carbonate de potassium ([1126]) : dans ce dernier cas on constate que, pour une molécule de TiO^2, il se dégage une molécule de gaz carbonique. On trouve, au fond du creuset, une masse jaunâtre plus fusible que le carbonate et décomposable par l'eau. L'acide titanique $Ti(OH)^4$ est sans action sur la dissolution de

Bemmelen. Ber. Chem. Gesell. **11**-2231-1878. — ([1120]) Ordway. Handbuch. anorg. Chem. Dammer. **2**-105-1892. — ([1121]) Ebell. Polyt. J. Dingler **228**-163-1878. — ([1122]) Kulhenberg et Lincoln. Z. ph. Chem. **2**-77-1888. — ([1123]) Berzélius. Traité de chimie **3**-97-1847 ; An. Ch. Ph. (2)-**27**-53-1824. — ([1124]) De Marignac. An. Min. (5)-**15**-225-1859. — ([1125]) Marchetti. Z. anorg. Chem. **10**-66-1895 ; Ber. Chem. Gesell. **29**-120-1896. — ([1126]) Berzélius. Traité de chimie **3**-179-

[*R. DE FORCRAND.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

carbonate ([1127]), mais se dissout dans une dissolution de potasse (Wœhler, Graham) ([1128]).

De Marignac a obtenu des sels mixtes en fondant le bioxyde de titane avec l'acide niobique et le carbonate de potassium ([1129]).

On prépare ce composé hydraté : $K^2TiO^5 + 4H^2O$ par l'action du métatitanate acide ($K^2Ti^5O^7 + 2H^2O$) sur un excès de potasse fondante ([1130]).

B. Sels acides. — Une dissolution d'acide titanique dans l'acide chlorhydrique donne un précipité; c'est un premier sel acide :

$$K^2Ti^5O^7 + 2H^2O \text{ ou } K^2H^4Ti^5O^9 \text{ ou } K^2TiO^5 + 2TiO^5H^2$$

ou $\quad Ti(OK)(OH)^2 - O - Ti(OH)^2 - O - Ti(OK)(OH)^2$,

appelé métatrititanate dipotassique (Demoly).

On obtient un autre degré d'hydratation : $K^2Ti^5O^7 + 3H^2O$ ou $K^2H^6Ti^5O^{10}$ en faisant fondre le métatitanate K^2TiO^5 avec un excès de carbonate. On peut écrire sa formule : $K^2TiO^5 + 2TiO^5H^2 + H^2O$. A 100° il perd 14,48 pour 100 d'eau, ce qui correspond à peu près aux trois molécules d'eau, et laisse : $K^2Ti^5O^7$ ou $K^2TiO^5 + 2TiO^2$ ([1131]).

L'hexa-métatitanate $K^2Ti^6O^{13} + 2H^2O$ ou $K^2H^4Ti^6O^{15}$, ou $K^2TiO^5 + 2TiO^5H^2 + 3TiO^2$ s'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur le métatrititanate dipotassique $K^2H^4Ti^5O^9$ (Demoly).

Enfin Rose ([1127]) a décrit un sel anhydre plus acide :

$$K^2Ti^{12}O^{25} \text{ ou } K^2TiO^5 + 11TiO^2.$$

Pertitanate de potassium $K^4TiO^9 + 10H^2O$. — Ce sel pourrait être considéré comme un orthotitanate hydraté combiné à l'eau oxygénée ou comme un métatitanate combiné à la potasse ou au bioxyde de potassium hydraté ([1132]).

Sulfate de titane et de potassium $2K^2SO^4 + 3TiOSO^4 + 10H^2O$. — Sel double cristallisé ([1133]).

Sulfocyanure de potassium et acide titanique. — Ce composé n'a pas été obtenu pur, il paraît avoir la formule $K^2TiO(SCAz)_4 + H^2O$ ([1134]).

Fluozirconates de potassium. — Berzélius ([1135]) a obtenu, en mélangeant des dissolutions de fluorure de potassium et de fluorure de zirconium, un fluozirconate K^2ZrF^6 correspondant au fluosilicate K^2SiF^6. Il a été étudié depuis par de Marignac ([1136]), par Topsoë ([1137]) et par Franz ([1138]).

En présence d'un grand excès de fluorure de potassium, on obtiendrait, non pas le sel précédent K^2ZrF^6, mais un sel à excès de fluorure de potassium : K^3ZrF^7 ou $K^2ZrF^6 + 2KF$.

1847. — ([1127]) Rose. An. Ph. Gilbert **73**-78-1825. — ([1128]) Graham. Jahresb. 178-1864. — ([1129]) De Marignac. An. Ch. Ph. (4)-**13**-9-1868. — ([1130]) Demoly. Jahresb. 270-1849. — ([1131]) Rose. Jahresb. 940-1847. — ([1132]) Mélikoff et Pissarjewsky. Z. anorg. Chem. **18**-59-1897 ; **19**-415-1899 ; J. Soc. Chim. Russe **30**-693-1898 ; B. Soc. Ch. **22**-920-1899. — ([1133]) Rosenheim et Schutte. Z. anorg. Chem. **26**-251-1900. — ([1134]) Rosenheim et Cohn. Z. anorg. Chem. **28**-167-1901. — ([1135]) Berzélius. An. Ch. Ph. **29**-346-1825. — ([1136]) De Marignac. An. Ch. Ph. (5)-**60**-257-1860. — ([1137]) Topsoë. Ar. Sc. ph. nat. (N. per.) **45**-225-1872. — ([1138]) Franz. Jahresb.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

En présence d'un excès de fluorure de zirconium, on a au contraire un composé $KZrF^5 + H^2O$, qui se détruit en présence de l'eau en donnant le fluozirconate ordinaire K^2ZrF^6.

Zirconate de potassium K^4ZrO^4 (?). — On l'obtient (Berzélius) en faisant fondre l'oxyde ZrO^2 avec le carbonate de potassium, mais l'eau le décompose ([1139 à 1141]).

Perzirconate de potassium $K^4Zr^2O^{11} + 9H^2O$ (?). — Il peut être obtenu en faisant dissoudre le peroxyde ZrO^3 dans l'eau oxygénée additionnée de soude, et précipitant par l'alcool ([1142]).

Sulfates de potassium et de zirconium (?). — On a préparé plusieurs sulfates doubles soit en faisant fondre le bisulfate de potassium avec l'oxyde ZrO^2, soit en précipitant un sel de zirconium par le sulfate de potassium (Berzélius). Mais la composition et la nature de ces corps sont très incertaines ([1138 et 1143]). ($18ZrO^2$, $3K^2O$, $10SO^3 + 33H^2O$; $2ZrO^2$, K^2O, $2SO^3 + 14H^2O$; $4ZrO^2$, K^2O, $3SO^3 + 12H^2O$).

Phosphates de potassium et de zirconium. — On en connaît deux, décrits par Troost et Ouvrard ([1146]) : K^2O, $4ZrO^2$, $3P^2O^5$ et K^2O, ZrO^2, P^2O^5.

Silico-zirconates de potassium. — Lorsqu'on fond le silicate de zirconium (zircon) avec de la potasse ou du carbonate de potasse, et que l'on reprend par l'eau, il reste une poudre blanche insoluble de formule : K^2O, ZrO^2, $2SiO^2$. Sa densité est 2,79.

En employant un grand excès de carbonate de potasse, on obtient un sel moins riche en silicium : K^2O, ZrO^2, SiO^2. Puis, en prolongeant la fusion, du bioxyde ZrO^2 cristallisé se sépare ([1144–1145]).

Fluogermanate de potassium K^2GeF^6. — Ce sont de petits cristaux hexagonaux isomorphes avec le fluosilicate d'ammonium (Winckler). Il fond au rouge sombre, à l'air, en dégageant de l'acide fluorhydrique. L'aluminium et le sodium le réduisent et donnent du germanium ([1147–1148]).

Alliages de potassium et d'étain. — Ces deux métaux sont susceptibles de former un alliage assez fusible et très altérable à l'air (Gay-Lussac et Thénard; Sérullas) ([1149]).

Fluorures de potassium et d'étain. — Le composé $2KF, SnF^4H^2O$ se présente, soit en petites tables, soit en octaèdres rhombiques brillants, chauffé, il perd de l'eau, puis fond en perdant de l'acide

329-1870. — ([1139]) Hiortdahl. C. R. **61**-175 et 213-1865. — ([1140]) Knopp. An. Chem. Pharm. Lieb. **159**-44-1871. — ([1141]) Scheerer. An. Ph. Chem. Pogg. **59**-481-1843. — ([1142]) Pissarjewsky. J. Soc. Chim. Russe **32**-609-1900. — ([1143]) Warren. Jahresb. 158-1857. — ([1144]) Melliss. Jahresb. 328-1870. — ([1145]) Ouvrard. C. R. **112**-1444-1891. — ([1146]) Troost et Ouvrard. C. R. **102**-1422-1886. — ([1147]) Winckler. J. prakt. Chem. (2)-**36**-177-1887; B. Soc. Ch. **49**-112-1888. — ([1148]) Krüss et Nilson. Ber. Chem. Gesell. **20**-1699-1887; B. Soc. Ch. **48**-501-1887. ([1149]) Sérullas. An. Ch. Ph. **21**-200. — ([1150]) De Marignac. An. Min. (5)-**15**-224-1859. — ([1151]) Ram-

[R. DE FORCRAND.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

fluorhydrique[1150]. De Marignac a indiqué aussi un composé de formule $3KF, HF, SnF^4$.

Chlorures de potassium et d'étain. — Avec le chlorure d'étain $SnCl^2$ on obtient un composé $2KCl, SnCl^2, H^2O$ cristallisé, en prismes à base rhombe[1151-1152]. Avec le tétrachlorure d'étain, on a isolé un chlorure double $2KCl, SnCl^4$ qui cristallise en octaèdres ou en rhomboèdres. Il peut donner un hydrate $2KCl, SnCl^4, H^2O$[1153-1156].

Bromure de potassium et d'étain. — On a obtenu un sel $2KBr, SnBr^4$ en octaèdres et en cubes[1157].

Iodure de potassium et d'étain. — On connaît un iodure double $2Ki, 2SnI^2, 3H^2O$; un autre hydrate renferme $9H^2O$[1158].

Oxyde de potassium et d'étain. — On n'a pas isolé la combinaison qui existe probablement dans la solution d'oxyde $Sn(OH)^2$ dans la potasse (Proust, Klaproth, Frémy).

Stannates de potassium[1159 à 1163]. — Le stannate SnO^3K^2 cristallise avec 3 molécules d'eau en prismes monocliniques ou en rhomboèdres. On le prépare en fondant la potasse avec l'oxyde SnO^2[1159], ou l'étain avec la potasse et l'azotate de potasse[1160]; ou encore, en dissolvant les acides stanniques dans la potasse [1161]. On a préparé des stannates plus riches en oxyde SnO^2 renfermant jusqu'à 17 SnO^2 pour KOH[1160 à 1166].

Nous signalerons ici quelques métastannates :
$K^2Sn^3O^7, 3H^2O$; $K^2Sn^5O^{11}, 14H^2O$; $K^2Sn^6O^{13}, 5H^2O$; $K^2Sn^7O^{15}, 3H^2O$; $K^2Sn^{10}O^{21}$ préparés par Frémy, Rose, Weber[1167 à 1169].

Sulfostannates de potassium. — Ditte a isolé un hydrate $K^2SnS^3, 5H^2O$ en prismes jaune clair[1170]. Voir aussi, sur ce sujet, les recherches de Kühn[1171].

Sulfate de potassium et d'étain. — De Marignac a isolé les deux sels $K^2SO^4, SnSO^4$ et $K^2SO^4, 2SnSO^4$ et aussi la combinaison $4K^2SO^4, 4SnSO^4Sn, Cl^2$[1172].

Carbonate de potassium et d'étain. — Deville[1173] a isolé un sel double de formule : $CO^3K^2, 2CO^3Sn, 2H^2O$.

R. DE FORCRAND,
Correspondant de l'Institut.
Professeur à l'Université de Montpellier.

MELSBERG. Handb. Kryst. Ch. 24-1855; An. Ph. Chem. Pogg. **94**-507. — [1152] DE MARIGNAC. An. Min. (5)-**12**-17. — [1153] JACQUELAIN. An. Ch. Ph. **66**-150. — [1154] WITTSTEIN. Rep. für Pharm. **64**-7. — [1155] BOLLEY. An. Chem. Pharm. Lieb. **39**-100. — [1156] MORD. B. Soc. Min. **13**-359. — [1157] TOPSOË. Tidesk. Chem. Ph. **8**-326-1869. — [1158] PERSONNE. C. R. **54**-219-1862. — [1159] DE MARIGNAC. An. Min. (5)-**15**-278-1859. — [1160] ORDWAY. Am. Chem. J. (2)-**40**-175-1865. — [1161] FRÉMY. An. Ch. Ph. (3)-**12**-484. — [1162] MOBERG. Dissert. Helsingfors 1858. — [1163] DITTE. An. Ch. Ph. (6)-**30**-282. — [1164] FISCHER. An. Ph. Chem. Pogg. **9**-263. — [1165] BÖTTGER. An. Chem. Pharm. Lieb. **39**-171. — [1166] WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. **122**-564-1864. — [1167] FRÉMY. An. Ch. Ph. (3)-**12**-474; (3)-**23**-396-1847; (3)-**12**-475. — [1168] WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. **122**-564-1864. — [1169] ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **75**-14-1847. — [1170] DITTE. C. R. **94**-1419-1882; **95**-641. — [1171] KÜHN. An. Chem. Pharm. Lieb. **84**-110-1852. — [1172] DE MARIGNAC. An. Min. (5)-**12**-54-1857. — [1173] DEVILLE. An. Ch. Ph. (3)-**35**-456-1852.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

INDUSTRIE DES COMPOSÉS DU POTASSIUM

On peut diviser l'industrie des sels de potassium en deux parties. Dans la première, on étudiera les procédés connus qui ont pour but *d'extraire des produits naturels* certains sels de potassium; dans la seconde, on examinera les opérations pratiquées dans les usines soit pour *purifier* les composés retirés de la nature, soit pour les *transformer* en d'autres dérivés du potassium utilisés dans les arts.

PREMIÈRE PARTIE

Les sels de potassium sont retirés soit du dépôt salin de Stassfurth, soit des eaux de la mer, soit des mélasses de betteraves, soit encore du suint des laines de mouton. A ces sources principales viennent s'ajouter : l'incinération des végétaux terrestres, des varechs, et le traitement des feldspaths.

Afin de mettre de l'ordre dans l'exposé du sujet, nous parlerons d'abord de l'extraction des composés retirés des sources d'origine minérale, dépôt de Stassfurth eaux de la mer, feldspaths; puis nous décrirons les procédés mis en usage pour extraire ces produits des résidus d'origine végétale : cendres des végétaux terrestres, varechs, mélasses de betteraves; enfin nous montrerons comment on a pu se procurer des dérivés de la potasse par le traitement des laines en suint du mouton.

TRAITEMENT DU DÉPOT SALIN DE STASSFURTH

Le dépôt considérable de sels minéraux que l'on trouve à Stassfurth est dû à un phénomène qui a vraisemblablement duré environ 15 000 années et qui se produit de nos jours dans certaines parties du monde, dans lesquelles une source salée venant à se répandre sur un espace tel que l'évaporation y soit favorisée par la chaleur solaire, la force des vents et la forte concentration de l'eau salée, elle laisse déposer d'abord le chlorure de sodium, puis, si la concentration est poussée assez loin, les sels plus solubles, mélanges de sels de magnésium et de potassium.

A Stassfurth, le premier puits percé de 1839 à 1843 avait 256 mètres de profondeur, limite du banc formé par la masse des sels, dits sels de déblais, qui surmontent la couche sous-jacente de chlorure de sodium. On considère comme formés primitivement les composés suivants :

Le sel gemme : $NaCl$. L'anhydrite : SO^4Ca. La polyhalite : SO^4K^2, SO^4Mg, $2SO^4Ca$, $2H^2O$. La kiésérite : SO^4Mg, H^2O. La carnallite : KCl, $MgCl^2$, $6H^2O$. La boracite : $2.B^8O^{15}Mg^5$, $MgCl^2$. La douglasite : $2KCl$, $FeCl^2$, $2H^2O$.

[C. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

On admet que les produits suivants ont pris naissance ensuite :

La sylvine : KCl. La tachhydrite : $CaCl^2$, $2MgCl^2$, $12H^2O$. La bischofite : $MgCl^2$, $6H^2O$. La krugite : SO^4K^2, SO^4Mg, $4SO^4Ca$, $2H^2O$. La reichhardite : SO^4Mg, $7H^2O$. La glaubérite : SO^4Na, SO^4Ca. L'ostrakanite : SO^4Na^2, SO^4Mg, $4H^2O$. La kaïnite : SO^4K^2, SO^4Mg, $MgCl^2$, $6H^2O$, qui renferme toujours un peu de chlorure de sodium.

La première exploitation des sels de potasse a été faite en 1861 par A. Frank, qui fonda une usine en vue de préparer la sylvine pure. Le nombre de tonnes de carnallite extraites par an passa de 2295 tonnes en 1861 à 1 317 947 tonnes en 1899. (Wagner, Fischer et Gautier, *Traité de Chimie industrielle.* Paris, 1901, Masson et Cie.)

Pour retirer de la carnallite le chlorure de potassium, on pulvérise ce minéral et on le monte avec un appareil élévateur jusqu'à une chaudière en fonte contenant les eaux mères d'opérations précédentes. On chauffe par de la vapeur d'eau. La pulvérisation a été faite par des broyeurs ou des meules. La chaudière a 12 m^c^ environ de capacité; il s'y forme un dépôt de chlorure de sodium et de kiésérite. La liqueur, qui doit marquer 1,32 de densité, est envoyée dans un récipient où elle laisse déposer de la kiésérite et une boue argileuse (1) qu'elle contenait en suspension. De là, elle est dirigée dans des bacs de cristallisation où le chlorure de potassium, sensiblement moins soluble à froid qu'à chaud, cristallise en entraînant un peu de chlorure de sodium et de chlorure de magnésium dont la plus grande partie reste dans l'eau mère. On concentre et l'on refait cristalliser une fois cette eau mère. Le chlorure de potassium déposé est lavé à la température ordinaire à l'eau qui lui enlève le chlorure de magnésium et une partie du sel de sodium. On le dessèche ensuite dans un four ou dans une étuve chauffée à la vapeur. On peut évaporer les eaux mères dans le vide. C'est l'eau mère de la deuxième cristallisation et les eaux de lavages qui servent à attaquer une nouvelle quantité de carnallite.

Pour travailler 50 000 kg par jour de sel brut, il faut que la capacité des vases de cristallisation soit de 350 m^c^.

On peut se proposer, et cela est pratiqué à Stassfurth, de retirer, comme produits accessoires, de la kiésérite et du sel de Glauber.

On reprend les résidus contenant la kiésérite, un peu de boue argileuse et du chlorure de sodium par de l'eau qui dissout ce dernier sel et laisse se déposer un limon qui renferme la kiésérite moins soluble. Ce limon peut être recueilli, laissé à l'air qui le durcit et moulé en pains de 25 kg., puis vendu. On peut aussi en séparer par dissolution et cristallisation du sulfate de magnésie pur. Le sel de Glauber est préparé, par double décomposition, entre le chlorure de sodium et le sulfate de

(1) Cette boue peut être assez riche en sylvine pour être vendue comme engrais après calcination; cet engrais renferme quelquefois 20 pour 100 environ de son poids en chlorure de potassium.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

magnésie. C'est le sel d'hiver obtenu à Stassfurth comme dans les marais salants.

Le sulfate de potassium se prépare comme le sulfate de soude (voy. *Industrie des sels de soude*) par l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure alcalin correspondant, dans les mêmes appareils, avec les mêmes condensateurs que pour le gaz chlorhydrique.

On a trouvé avantageux de vendre, à l'agriculture, un sulfate double de potassium et de magnésium dont la formule est SO^4K^2, $2SO^4Mg$, H^2O, en l'extrayant de la kaïnite qui, si elle était pure, ne renfermerait en plus des composés représentés dans cette formule que du chlorure de magnésium. Mais la kaïnite naturelle est formée environ de :

Sulfate de potassium.	23
Sulfate de magnésium.	15,5
Chlorure de magnésium.	18
Chlorure de sodium.	20
Gypse et argile.	1,5
Eau.	13
	100,0

Aussi n'est-il pas possible d'extraire à bon marché de ce minéral un sulfate double de magnésium répondant exactement à la formule indiquée. Pratiquement, ce sel double contient la moitié de son poids de sulfate de potassium, ce qui, pour l'agriculture, n'est pas un inconvénient.

Le traitement de la kaïnite pour cette fabrication est variable d'une usine à l'autre. A Leopoldshall, on traite la kaïnite à 80° par une solution de kaïnite saturée à froid. Le dépôt cristallisé, qui se forme à froid, est le sel double recherché; c'est la préparation de Borsche et Brünjes. La fabrique des produits chimiques de Stassfurth emploie le procédé de Dupré et Hake qui consiste à traiter la kaïnite par une solution concentrée de sulfate de magnésie. Enfin, la saline de Neu-Stassfurth suit les indications du brevet de H. Precht qui prescrivent d'attaquer, sous pression, à 120-150° la kaïnite par de l'eau ou une solution saline dont la composition est réglée par la considération que le sel double que l'on veut préparer se précipite sans les chlorures de potassium et de magnésium. Les lessives de chlorure de magnésium, qui proviennent des traitements de la carnallite et de la kaïnite, sont utilisées soit pour en retirer ce sel qu'on vend après l'avoir fondu, soit pour en retirer le chlore (voy. *Industrie du chlore*, T. I, p. 116), soit pour en extraire les faibles quantités de brome (0,2 pour 100) qu'il renferme.

Le carbonate de potasse n'est pas un produit naturel à Stassfurth, mais on peut le préparer en traitant le sulfate obtenu en partant du chlorure comme nous l'avons dit. Le procédé consiste à faire pour le sulfate de potasse ce que l'on fait pour le sel correspondant de soude dans le procédé Leblanc (voy. *Industrie de la soude*), et dans les mêmes conditions, sauf qu'il est peut-être plus utile ici d'éviter l'élévation trop forte de la température. On sépare le ferrocyanure de potassium dû à la

[C. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

présence de l'azote dans le charbon dont on s'est servi par l'évaporation à 50° de la lessive carbonatée, on purifie ce sel du sulfate de potasse non décomposé qui s'est précipité avec lui par des lavages à l'eau bouillante et recristallisation.

Le procédé Leblanc a été appliqué pour la première fois par Grunberg, en 1861, aux sels de potasse.

Pour terminer ce qui est relatif au traitement de Stassfurth, nous devons parler de l'utilisation des liqueurs résiduelles de l'industrie de la potasse telle que l'a proposée C. Przibylla [2]. Cet auteur a montré qu'au lieu d'extraire le sel gemme de la couche située sous le dépôt des composés du potassium, afin d'avoir des matériaux à mettre à la place de la carnallite que l'on a retirée, il serait plus avantageux de verser, dans les excavations laissées libres par l'exploitation de ce minéral, les liqueurs résiduelles et magnésiennes provenant du traitement des sels naturels potassico-magnésiens.

Nahnsen a proposé de concentrer ces solutions magnésiennes à chaud jusqu'au point où elles se prendront par refroidissement en une masse solide et de les envoyer chaudes dans les vides laissés par la carnallite extraite. Il va même jusqu'à proposer d'utiliser leur chaleur comme force motrice pour ventiler les galeries de la mine !

Si l'on fait le compte des frais d'extraction du sel gemme et de son transport comme sel de remblai, on trouve que le mètre cube en place revient à 1 mark ou 1 m. 20, tandis que les eaux magnésiennes évaporées reviennent à 1 m. 10 par mètre cube de liqueur réduite. L'avantage est donc discutable. Przibylla croit que le mieux est de combiner les deux systèmes. Il est évident qu'il faut remblayer si l'on veut éviter les affaissements et qu'il est ingénieux de faire servir à cet usage les résidus de la fabrication.

Le Dr W. Meyerhoffer [3], à Wilmersdorf (près Berlin), a pris un brevet pour séparer les constituants de la carnallite. Il chauffe ce minéral à 167°, et, dans ce cas, il se forme une partie solide formée de chlorure de potassium et une dissolution qui retient un quart du chlorure de potassium de la carnallite. On sépare le liquide par décantation. On purifie le chlorure de potassium par cristallisation. Le liquide est alors maintenu à 115°. Il se forme une partie solide constituée par le quart du chlorure de potassium qui ne s'est pas précipité dans la première opération et par une certaine quantité de chlorure de magnésium; mais le liquide, qui surmonte ce nouveau précipité, est constitué par du chlorure de magnésium presque pur qui cristallise par refroidissement.

Depuis, l'auteur a extrait, de même, le potassium de solutions renfermant cet élément sous la forme de sulfate, car, au contact du chlorure de magnésium hydraté, le sulfate de potassium donne du chlorure et du sulfate de magnésie plus soluble.

[2] Przibylla. Zeit. für angew. Chem. (1)-15-74-1901.

[3] W. Meyerhoffer. Brevet allemand n° 92 812, demande M. 15 056, 5 juillet 1896 21 décembre 1896.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le traitement des *eaux de la mer*, en vue d'en extraire les sels de potassium, consiste à les évaporer et à retirer les sels insolubles qui se déposent jusqu'à ce que l'on se trouve en présence d'une solution très concentrée. On y ajoute alors du chlorure de magnésium qui forme de la carnallite qui se dépose en cristaux et que l'on traite par l'un des procédés décrits.

TRAITEMENT DES FELDSPATHS

Bien que l'extraction des sels de potasse des feldspaths et d'autres silicates soit encore sans importance pratique, elle est intéressante à connaître. On a proposé, dans ce but, plusieurs procédés : celui de Lawrence consiste à réduire en poudre le minéral chauffé, à l'étonner par l'eau froide, à mélanger la masse pulvérisée avec de la sciure de bois et de la paille, en tas, que l'on arrose avec de l'urine et qu'on abandonne plusieurs mois ainsi; puis, enfin, à calciner, à très haute température, le résidu de ces opérations après l'avoir mélangé avec une bouillie de chaux et avoir moulé en briquettes la pâte ainsi préparée. La masse est ensuite reprise par l'eau à qui elle cède de la potasse. La chaux s'est combinée à la silice pour donner un silicate insoluble.

Le procédé de Ward consiste à calciner les feldspaths dans des fours à réverbère avec 8 pour 100 de fluorure de calcium et assez de carbonate de chaux pour que le mélange renferme trois molécules de chaux pour une d'alumine et une de silice. Le résidu, après refroidissement, est épuisé par l'eau qui prend le silicate de potassium facilement transformable en carbonate par un courant de gaz carbonique qui précipite de la silice gélatineuse.

Un procédé déjà ancien consistait à mélanger le feldspath (ou des roches de composition analogue) pulvérisé avec de la chaux et de l'eau, pour en faire des boulettes d'environ $0^m,01$ de diamètre que l'on séchait, puis calcinait assez fort pour que la masse refroidie ne s'échauffât plus au contact de l'eau; on la pulvérisait et on la traitait en vase clos pendant 3 à 4 heures avec de l'eau, sous la pression de 8 atmosphères. Le liquide, après refroidissement, contenait les alcalis et un peu d'alumine et de silice, faciles à précipiter par l'acide carbonique, mais ne renfermait pas de chaux.

Le mélange des deux carbonates de potasse et de soude était évaporé à chaud, jusqu'à ce que le carbonate de soude se fût précipité.

TRAITEMENT DES CENDRES DES VÉGÉTAUX TERRESTRES

Pendant longtemps le produit, appelé *potasse du commerce*, était du carbonate de potasse impur, extrait des cendres des végétaux terrestres. La potasse existe dans ces plantes en combinaison avec des acides organiques et minéraux. Quand on les incinère, on obtient un résidu plus ou moins foncé, grisâtre, qui contient à l'état de carbonate toute la potasse

[C. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

qui était alliée aux acides organiques. Un lessivage sépare assez facilement ce carbonate des autres sels minéraux du potassium et surtout des sels des autres bases. Ces sels sont des chlorures, des sulfates, des phosphates et des silicates.

Les plantes herbacées donnent plus de cendres que les plantes ligneuses.

On sait que l'aune donne, en moyenne, 0,40 pour 100 de son poids de cendres, que le bouleau en laisse 1 pour 100, le chêne 3,50 pour 100 et les tiges de pommes de terre jusqu'à 15 pour 100. On sait aussi que l'écorce en donne plus que les feuilles, qui en fournissent plus que les branches elles-mêmes plus riches en substances fixes minérales que le tronc (1).

Il est évident que, pour une plante donnée, la nature du terrain intervient et que le rapport de la partie soluble à la partie insoluble des cendres est très variable d'un végétal à un autre. Ainsi les cendres des fougères contiennent 29 pour 100 de matières solubles pour 71 pour 100 d'insolubles. Les nombres correspondants sont 25,7 et 74,3 pour 100 pour le sapin, 16 et 84 pour 100 pour le bouleau, 12 et 88 pour 100 pour le chêne, 10,1 et 89,9 pour 100 pour la paille de blé.

L'incinération se fait surtout dans les pays contenant de grands espaces garnis de plantes herbacées (Amérique, Russie, Allemagne). Ces plantes sont d'abord séchées à l'air, puis brûlées sur des aires planes, abritées du vent, ou dans des fosses peu profondes (1 mètre environ). Quand la quantité de cendre est jugée suffisante, on n'entretient plus le feu et l'on pratique la lixiviation.

Les matières solubles sont formées de carbonate, sulfate, chlorure, phosphate et silicate de potassium, ce dernier étant fort peu abondant. Elles renferment un peu de sels de soude et des traces de chaux, d'alumine, de fer et de manganèse. La partie insoluble est constituée par de la silice en petite quantité et des sels de chaux (carbonate et phosphate). La lixiviation se fait dans des tonneaux, à double fond, percés de trous. Sur le double fond, on dispose de la paille et une toile grossière, sur laquelle on entasse les cendres préalablement passées au crible jusqu'en haut du tonneau. On ajoute de l'eau, tant que l'on peut en mettre, sans faire déborder le tonneau. On soutire la solution aqueuse au bout de 12 heures. Ce liquide est versé dans un tonneau rempli de cendres, non encore épuisées par de l'eau, et les cendres déjà lavées sont reprises par de l'eau pure. C'est toujours le même principe de la lixiviation industrielle, qui consiste à épuiser une masse neuve par une eau qui a déjà servi et à traiter une masse appauvrie par une première lixiviation au moyen d'une eau qui n'a pas été employée comme agent de dissolution.

Des cendres lavées, trois fois ainsi, ont abandonné tout le contenu

(1) De Saussure, J. de Ph. **51**-9. — P. Berthier. An. Ch. Ph. (2)-**32**-242-1826.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

soluble et laissé une masse insoluble formant la *charrée*, riche surtout en sels de chaux (carbonate de chaux : 47,1 pour 100; phosphate de calcium et oxydes de fer et d'aluminium : 27,3 pour 100 dans la charrée de Nantes, d'après Moride et Bobierre).

Les eaux de lavages marquent environ 15° Baumé. On les évapore dans des chaudières en tôle où on les amène à la consistance pâteuse, puis dans des chaudières en fonte où elles sont desséchées. Le résidu a une couleur brune; c'est le *salin* qui représente 10 pour 100 environ du poids des cendres.

Ce salin doit être calciné dans des fours à réverbère munis de deux foyers latéraux et fortement ventilés, afin que les matières organiques soient brûlées.

On opère sur 1200 kg. environ et l'on évite de chauffer jusqu'à fusion. Après 6 heures de calcination, on écrase les morceaux, afin d'obtenir une matière granulée plus ou moins colorée par des traces d'oxydes minéraux, révélateurs de l'origine des cendres. En Amérique, ces oxydes ne sont pas en quantité suffisante pour teinter la masse que l'on désigne, à cause de ce fait, sous le nom de *pearl ashes* (cendres perlées ou *perlasses*). Le tableau suivant, dressé par Périer, indique leur composition :

SUBSTANCES.	POTASSE DE TOSCANE.	POTASSE PERLASSE D'AMÉRIQUE.	POTASSE ROUGE D'AMÉRIQUE.	POTASSE DE RUSSIE.	POTASSE DES VOSGES.	POTASSE DE BETTERAVES.		
						Salin brut	Potasse épurée	Potasse raffinée
Carbonate de potasse . .	74,1	71,58	68,04	69,61	38,63	35,0	53,9	95,24
Carbonate de soude. . .	3,01	2,51	5,85	3,09	4,17	16,0	23,17	2,12
Sulfate de potasse . . .	13,47	14,38	15,32	14,11	38,84	5,0	2,98	0,70
Chlorure de potassium. .	0,95	3,64	8,15	2,09	9,16	17,0	19,69	1,70
Eau.	7,28	4,56	»	8,82	5,38	»	»	»
Acide phosphorique, chaux, silice	1,19	3,75	2,64	2,28	3,82	27,0	0,26	0,24
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Si l'on veut retirer le carbonate de potasse de ces *potasses* impures, on n'a qu'à les traiter à froid par leur poids d'eau qui dissout le carbonate de potasse très soluble, et dont la dissolution forme un liquide qui ne dissout qu'un peu de carbonate de soude et pas sensiblement les autres sels. Ce liquide évaporé donne la potasse raffinée ou carbonate de potasse commercial.

Il convient de rappeler la signification de certaines expressions qui ont perdu de leur importance, en même temps que les produits qu'elles ser-

[C. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

vaient à désigner. Ce sont les *cendres gravelées*, le *flux noir*, le *flux blanc*.

Les cendres gravelées sont le produit de la calcination à l'air sur une aire bien battue et entourée de pierres sèches, formant un petit mur, de la lie des vins, à laquelle on ajoute des pépins, des grappes et des sarments de vigne qui compromettent d'ailleurs la pureté du produit obtenu autrefois recherché. Le bitartrate de potasse de la lie donnait, après égouttage, pressage, moulage dans des chausses de laine et calcination de la lie, des cendres d'un blanc plus ou moins gris formé de carbonate à peu près pur. L'industrie de l'acide tartrique a traité depuis avec plus de profit les tartrates des lies de vin.

Le *flux noir* est un mélange de carbonate de potasse et de cyanure de potassium, résultant de l'action de la chaleur rouge sur un mélange de deux parties de crème de tartre et d'une partie de nitre.

Le *flux blanc* s'obtient de la même manière, mais en doublant la proportion de nitre. Il reste un peu d'azotite avec le carbonate de potasse.

EXTRACTION DE LA POTASSE DES VARECHS

Les sels de potassium ne peuvent être retirés des varechs avec un profit véritable, que si les varechs servent en même temps et surtout comme matières premières du brome et de l'iode. Ces deux métalloïdes étant surtout produits aujourd'hui, le premier à Stassfurth, le second au moyen des nitrates du Chili, on comprend que les varechs aient perdu de leur importance. Cependant, il existe encore, en Bretagne, des usines où l'on extrait l'iode des varechs; il convient donc d'exposer le procédé qui permet d'en retirer la potasse.

Citons d'abord le procédé primitif qui consiste à incinérer le varech comme on incinère les végétaux terrestres et à obtenir une masse un peu vitrifiée (cendre ou soude de varech, ou kelp), renfermant, en moyenne, 20 à 25 pour 100 de sels de potasse, principalement formés de sulfate et de chlorure. Cette opération a l'inconvénient de laisser se perdre de l'iode par volatilisation. Le procédé de Stanford utilisé, depuis 1863, dans l'île de Tyree, en Écosse, est plus avantageux, parce que les algues, d'abord desséchées, sont ensuite distillées dans des cornues à gaz. Le charbon, qui forme le résidu, cède à l'eau bouillante ses iodures, chlorures et sulfates, et les produits volatils condensés sont analogues à ceux de la houille, et peuvent, comme ceux-ci, être traités pour l'extraction des mêmes produits (sels d'ammoniaque, acide acétique, paraffine, gaz éclairants, etc...). Le charbon peut aussi être utilisé comme noir animal de bonne qualité.

Il y a lieu de distinguer le varech qui croît sur les bords de la mer (varech scié) de celui que la mer jette sur la côte (varech venant). Le premier (chêne de mer, goémon) est moins riche en potasse et surtout en iode que le second (chiendent de mer).

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

EXTRACTION DES SELS DE POTASSE DES VINASSES DE BETTERAVE

Nous exposerons d'abord cette industrie telle qu'elle fut fondée, en 1858, par Dubrunfaut, puis nous la suivrons dans ses développements récents.

Elle avait pour but d'utiliser le résidu solide et fixe de l'évaporation et de la calcination des vinasses qui représentent le résidu liquide de la distillation de l'alcool. On sait que les liquides d'où l'on extrait l'alcool par distillation sont les mélasses provenant des sucreries qui ont utilisé l'action des ferments solubles sécrétés par les levures.

La composition chimique du *salin*, venant de la calcination du résidu de l'évaporation des vinasses, s'éloigne peu de celle-ci : carbonate de potasse 55 pour 100, sulfate de potasse 5 pour 100, chlorure de potassium 17 pour 100, carbonate de soude 16 pour 100, matières insolubles 27 pour 100.

Les vinasses, qui marquent environ 4° Baumé, sont d'abord neutralisées par des eaux de lavage de salins obtenues dans des opérations précédentes, puis évaporées dans des chaudières, dont le fond présente du côté du liquide des convexités et du côté de la surface de chauffe des concavités correspondantes. Il en résulte une augmentation de la surface du fond sans que l'appareil atteigne de grandes dimensions. Le liquide est ainsi amené à marquer 25° Baumé, et on l'abandonne dans des bacs où il laisse se déposer du sulfate de potasse. On l'envoie alors dans des bacs placés sur le toit d'un four à réverbère où il se concentre encore avant d'être versé par un conduit vertical sur la sole de ce four. On le fait avancer de la partie la plus éloignée du foyer vers la partie la plus voisine où il reçoit un coup de feu qui ne doit pas être tel que le sulfate puisse être réduit par le charbon divisé qui s'y trouve mêlé, ni qu'il soit amené à la consistance fluide qui le rendrait compact et difficile à épuiser par l'eau après refroidissement. Si l'incinération est suffisante, les eaux de lavage doivent passer incolores.

La masse, retirée du four, est déposée en fragments dans une pièce aérée où l'on admet que la combustion des parties charbonneuses s'achève, et il en résulte une substance poreuse, un peu grise. C'est le *salin brut de betterave*, qui n'est employé tel quel que pour la fabrication des savons mous et qui est transformé en produits plus purs pour les autres usages. La *potasse de betteraves* ou *potasse épurée* de betteraves est obtenue en lavant le salin brut avec des quantités d'eau assez faibles pour former des solutions concentrées des produits les plus solubles du salin. On a ainsi un produit plus riche en carbonate de potasse.

Si l'on veut avoir la *potasse raffinée de betteraves*, on dissout la potasse épurée dans de l'eau bouillante et l'on concentre. Il se sépare d'abord du sulfate de potassium que l'on pêche. Lorsque le liquide marque 40° Baumé, on le coule dans des cristallisoirs de forme conique en tôle, dans lesquels le chlorure de potassium cristallise. Puis on con-

[C. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

centre à l'ébullition l'eau mère dans trois séries de chaudières. Dans les premières, c'est encore du chlorure de potassium qui se dépose; dans les secondes, c'est le carbonate de soude; enfin, le carbonate de potasse est recueilli dans les troisièmes. On le reprend, le chauffe au rouge sombre et on le réduit en granules. Le produit refroidi est blanc.

C'est Warnhagen qui, en 1840, commença cette industrie en Allemagne.

En France, elle a subi des perfectionnements. D'abord on a pensé à évaporer les vinasses dans le vide, puis on s'est proposé de recueillir les produits volatils de la calcination et l'on a distillé dans des cornues en fonte. Le résidu, charbon de vinasse, est un produit qui fournit une potasse bien exempte de sulfure, résultat apprécié dans l'industrie.

Les produits volatils, non condensables, sont des gaz combustibles dont la chaleur de combustion est utilisée pour chauffer les cornues; ils sont formés pour cent parties de : CO^2, 46; CO, 12; H, 34; CH^4, 8. Les produits volatils condensables sont des sels d'ammoniaque, sulfure et cyanure; des composés méthyliques, sulfure, hydrate de méthyle et triméthylamine. C. Vincent, à qui l'on doit ces perfectionnements, a montré de plus que l'acide chlorhydrique sec donne avec la triméthylamine du chlorure de méthyle et du chlorhydrate d'ammoniaque.

EXTRACTION DE LA POTASSE DES LAINES EN SUINT

Vers 1860, Maumené et Rogelet [5] ont indiqué un procédé fort intéressant d'extraction par l'eau à température ordinaire du carbonate de potasse contenu dans les laines en suint. Leur brevet, pris en Angleterre, est du 15 juin 1859. Les eaux de lavage ont à peu près une densité de 1,10. Elles sont concentrées et calcinées. Le résidu est formé de sels de potassium que Maumené appelait le sudorate de potassium. Ce salin est dissous, puis concentré jusqu'à 50° Baumé. Par le refroidissement, il se sépare un mélange de chlorure et de sulfate de potassium. Le carbonate exempt de carbonate de soude est extrait de l'eau mère. Sur 1000 kg de laines lavées, on retire 75 kg de carbonate de potasse.

Les acides gras réunis à la potasse dans le suint sont les acides oléique, stéarique et acétique avec un peu d'acide valérianique. La laine renferme aussi des sels ammoniacaux et des substances insolubles dans l'eau mais solubles dans le sulfure de carbone (les produits extraits ainsi contiennent surtout de la cholestérine).

Le tableau donnant, pour 100 parties de laine, les quantités d'eau, de produits solubles dans l'eau, de produits solubles dans le sulfure de carbone, qui sont relatives aux diverses races de moutons, a été dressé par Chludinsky [6]. Le mouton polonais donne de beaucoup le plus grand poids de substance extractible par l'eau.

[5] Maumené et Rogelet. Répertoire de Chimie appliquée 33-1860.
[6] Traité de chimie industrielle, R. Wagner, F. Fischer et L. Gautier. 4e édit. française. Paris, Masson, 1-651-1901.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

C'est H. Hartmann qui a introduit dans l'Allemagne septentrionale cette industrie, qui est restée prospère en France dans la région du Nord (Roubaix, Reims, etc.) et en Belgique, de Liège à Anvers.

D'après F. Fischer, les sels solubles extraits du suint renferment 85,35 pour 100 de carbonate de potasse, 6,15 pour 100 de chlorure, 2,98 de sulfate de la même base et 5,52 pour 100 de carbonate de soude, et les sels qui accompagnent le carbonate de potasse sont dus en grande partie à l'eau de lavage.

La maison W. Graff, de Lesum, traite, pour l'extraction des sels de potassium, les potasses brutes de six laveries voisines.

H. G. Vulté (7), de Rochelle (États-Unis), a breveté un procédé pour l'extraction de la potasse du suint. Il traite le suint par le pétrole lourd à chaud, jusqu'à précipitation complète des albuminoïdes et des matières minérales à base de potasse insolubles dans le pétrole.

Le résidu, séparé par décantation, est lavé au pétrole léger et calciné.

DEUXIÈME PARTIE

PRÉPARATION DE LA POTASSE PAR LE PROCÉDÉ ORTLIEB ET MÜLLER

Le procédé de fabrication de la soude par la réaction réciproque du chlorure de sodium et du bicarbonate d'ammoniaque n'est pas applicable à la potasse parce qu'il ne donne pas un bon rendement (20 pour 100) en carbonate de potasse, mais on a obtenu des résultats plus avantageux en remplaçant l'ammoniaque par la triméthylamine. Cette réaction a été mise en pratique à l'usine de Croix (Nord); c'est le procédé de J. Ortlieb et Müller.

Si l'on fait passer un courant de gaz anhydride carbonique dans un mélange de une molécule de carbonate neutre de triméthylamine et de deux molécules de chlorure de potassium à 25°, on obtient un précipité de bicarbonate de potasse représentant 38,7 pour 100 du poids du chlorure de potassium. A 115° sous pression, on peut éviter la réaction inverse qui est totale à 150°. Si l'on fait réagir $2^{mol},22$ de triméthylamine sur 2 molécules de chlorure de potassium, on arrive à transformer 97,12 pour 100 du chlorure de potassium; il est donc nécessaire de prendre un excès de triméthylamine qui se retrouve dans la solution sous la forme de sesquicarbonate. Les appareils sont très différents de ceux qui servent dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque. La maison Tilloy-Delaune et Cie fabriquait, il y a une vingtaine d'années, près de deux tonnes de sels de triméthylamine par jour. Cette triméthylamine est fournie par la distillation des vinasses de betteraves par le procédé de Vincent. On en obtient aussi par l'évaporation du suint de la laine (R. Lagerie).

Le sulfate de potassium ne peut remplacer le chlorure dans cette

(7) H.-T. Vulté. Brevet américain n° 559 286, 12 mai 1896.

[G. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

fabrication, tandis que le sulfate de soude peut être transformé en carbonate [8].

R. Engel [9] a remarqué que le chlorure de potassium se transforme en carbonate double de potassium et de magnésium si on le traite en solution par le gaz carbonique en présence de magnésie ou de carbonate de magnésie. Ce carbonate double se dépose tandis que le chlorure de magnésium reste en solution. Le carbonate double, dont la formule serait $CO^3Mg.CO^3KH$, se décompose par la chaleur en carbonate de magnésie et carbonate de potassium. Precht a repris, en 1891, le procédé d'Engel et l'a perfectionné au point de vue des appareils. Le carbonate double purifié est alors $MgKH(CO^3)^2 + 4H^2O$ qu'on lave avec une solution de bicarbonate de maganésie, ce qui évite sa décomposition et permet de le laver assez complètement pour qu'il ne renferme plus que 0,2 à 0,3 pour 100 d'impuretés. La décomposition se fait à 140° sous $2^{atm},5$ de pression environ, à Neustassfurth, où ce procédé est préféré au procédé Leblanc parce qu'il donne une potasse bien exempte de soude. Le procédé de Borsche et Brünje n'est plus employé.

PRÉPARATION DE LA POTASSE CAUSTIQUE

La potasse caustique se prépare encore par l'action de la chaux sur le carbonate de potasse, de la même manière que la soude.

Depuis 1898, Bacon a remplacé la chaux par la strontiane, dont l'hydrate est beaucoup plus soluble, ce qui facilite la séparation du carbonate terreux qui se dépose cristallisé.

Polony [10] a breveté un procédé ayant pour but de préparer la potasse en décomposant ses sels à une température extrêmement élevée par le gaz à l'eau. Les sels seraient placés sur une sorte de tamis placé dans une cornue. L'alcali produit et fondu traverserait le tamis et viendrait se rassembler sur une plaque en tôle.

Graff [11], de Nuremberg, a proposé de traiter les vinasses de betteraves par la chaux afin de laisser en solution la potasse et la soude à l'état d'hydrates avec 1 pour 100 seulement de chlorure de potassium. On ajoute alors la quantité exactement nécessaire de carbonate de potassium pour transformer la soude en carbonate de soude et de potasse, puis on extrait la potasse à l'alcool.

André [12] introduit dans la lessive de potasse évaporée à consistance sirupeuse un peu de chlorure de cobalt afin de lui donner une teinte bleutée.

On peut obtenir [13] de la potasse caustique pure dans une solution

[8] Ortlieb et Müller. B. scient. du dép. du Nord. 228 et 359-1880 ; B. Soc. Ch. **37**-45-1882.
[9] Engel. C. R. **92**-725-1881.
[10] Polony. Brevet français n° 216 220, 18 septembre 1891, 30 décembre 1891.
[11] Graff. Brevet français n° 260 907, 31 octobre 1896, 8 février 1897.
[12] André. Brevet français n° 264 499, 27 février, 5 juin 1897.
[13] Salzbergmerk. Brevet allemand n° 117 748, 4 février 1900.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

renfermant 0,55 pour 100 de chlorure de potassium, en concentrant et laissant cristalliser à 60° et en séparant les cristaux de potasse d'avec la solution, à la condition de ne pas laisser la température tomber au-dessous de 35°.

La potasse se prépare aussi par la voie électrolytique. Nous exposerons, à propos de l'industrie de la soude, les procédés électrochimiques susceptibles de produire les alcalis libres.

La société de Griesheim a donné une méthode également électrolytique de raffinage de la potasse caustique (14).

Dosage de la potasse. — Nous décrirons d'abord les méthodes de dosage employées aux mines d'Anhalt.

Si l'on veut déterminer la potasse seule dans la carnallite, la kaïnite et la sylvite, on prend 100 gr. de l'échantillon supposé homogène, ou bien pulvérisé et mélangé de manière à le rendre tel, et l'on place la substance dans une fiole jaugée de 1000 cm³. On y verse 5 à 600 cm³ d'eau bouillante additionnée de 10 cm³ d'acide chlorhydrique (pour dissoudre la polyhalite s'il s'en trouve). On laisse refroidir et l'on ajoute de l'eau jusqu'au trait de jauge. On agite et l'on filtre. On prend 100 cm³ de la liqueur que l'on met dans une fiole de 500 cm³. On ajoute de l'eau (environ la moitié du volume de la fiole), puis, après ébullition, du chlorure de baryum en solution normale (104 gr. de chlorure sec par litre). On évalue le volume du précipité, en connaissant le nombre de centimètres cubes de la solution barytique employée et le poids spécifique du sulfate de baryte précipité. Alors, après refroidissement, on verse de l'eau de manière que le volume de la partie du liquide soit exactement de 500 cm³. On agite et l'on filtre. Sur 50 cm³ de la liqueur évaporée à sec, et correspondant à 1 gr. de substance, on dose la potasse par l'acide chloroplatinique et l'on pèse le chloroplatinate recueilli sur un filtre lavé à l'alcool à 90 pour 100 et séché à 120°.

On peut se proposer d'évaluer séparément les quantités de potasse qui se trouvent à l'état de sulfate et de chlorure dans le minéral à essayer; il est alors nécessaire de doser séparément le chlore, l'acide sulfurique, la chaux, la magnésie, les alcalis, l'eau et le résidu insoluble dans l'eau; mais il faut savoir comment effectuer le calcul de l'analyse.

De la totalité de l'acide sulfurique, on retranche la quantité de cet acide combiné à la chaux, puis le reste de l'acide sulfurique est divisé en deux parts égales afin de calculer les quantités de sulfate de potasse et de sulfate de magnésie, car ces deux sels sont en proportions moléculaires égales dans la kaïnite et la schœnite. S'il reste un excès de potasse non combinée à l'acide sulfurique, on la considère comme combinée au chlore sous la forme de sylvine : de même, si c'est de la magnésie qui est en excès, on admet qu'elle était à l'état de chlorure de l'échantillon primitif. On saura ainsi quelle est la proportion de potasse qui est sous

(14) Société de Griesheim. Brevet anglais n° 11 650, 23 mai 1898.

[G. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

la forme de kaïnite et celle qui est sous la forme de schœnite et de sylvine.

Le sodium est toujours compté comme combiné au chlore.

Lorsque l'on ne désire doser que la potasse, il n'est pas nécessaire de séparer les bases alcalino-terreuses, parce que le chlorure double de platine et de calcium ou celui de platine et de magnésium sont plus solubles que le chloroplatinate de sodium lui-même. La méthode de Finkner, qui consiste à évaporer le sel de potasse avec le chlorure de platine sans éliminer l'acide sulfurique, à réduire le chloroplatinate de potassium et à peser le platine, donne de bons résultats quand on l'applique avec soin ([15]).

Ch. Fabre ([16]), dans le dosage de la potasse, réduit le chloroplatinate dissous dans l'eau bouillante par le magnésium commercial en poudre, bien lavé à l'alcool et à l'eau distillée, et ajoute ce métal par petites portions dans la solution chaude vers 60°, puis il dose le chlore par la solution titrée de nitrate d'argent avec le chromate neutre de potasse comme indicateur.

F.-S. Shiver ([17]) dose la potasse dans les engrais à l'état de perchlorate. Il a fait une étude des procédés de dosage pratiqués à Stassfurt et à Anhalt, et a trouvé qu'ils donnaient des résultats un peu trop élevés. Le perchlorate de potasse, étant presque insoluble dans l'alcool fort, se prêtait donc à cette analyse.

D'ailleurs Serullas est le premier qui ait signalé cette propriété du perchlorate de potasse, et Schlœsing, puis Kraut, l'ont appliquée à une méthode analytique qui n'a pas donné des résultats très exacts avant que W. Wense ([18]) ait montré que le précipité est sensiblement moins soluble dans l'alcool, lorsque l'on opère en présence d'un excès d'acide perchlorique.

Ce chimiste commence par éliminer l'acide sulfurique par le chlorure de baryum (et au besoin les autres acides non volatils), puis ajoute à la solution, chauffée au bain-marie, de l'acide perchlorique goutte à goutte en quantité représentant à peu près 1,5 à 1,75 fois le poids de cet acide qui serait théoriquement nécessaire pour précipiter toute la potasse. On obtient un précipité granuleux. Ce précipité est recueilli, lavé à l'alcool à 96° additionné de 2/10 de son poids d'acide perchlorique. On finit par des lavages à l'alcool pur pour enlever l'acide perchlorique. On pèse sur filtre taré après avoir séché à 120°-130°.

Une partie de perchlorate de potasse correspond à 0,5382 de KCl ou à 0,6289 de SO^4K^2.

La méthode, essayée sur du chlorure de potassium très pur, puis avec des produits naturels, carnallite et kaïnite, a donné de bons résultats.

([15]) Rose. *Handb. anal. Chem.* **2**-923-1887.
([16]) Ch. Fabre. C. R. Séance du 8 juin 1896. **122**-1331-1896.
([17]) F.-S. Shiver. J. Am. Chem. Soc. **21**-33-1899.
([18]) W. Wense. Zeit. anorg. Chem. 391-1891 ; 333-1893.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

R. Caspari ([19]) préfère, au filtre ordinaire, des tubes d'amiante, ce qui permet de sécher vite à 130°, 150° (en 20 minutes). Il conseille de faire la précipitation de l'acide sulfurique des sulfates en milieu très acide avec une solution chlorhydrique de chlorure de baryum. Il chasse les sels ammoniacaux avec de la soude. Il a observé que cette méthode est bonne dans la plupart des cas. Le perchlorate ne retient que $0^{gr},00057$ d'acide phosphorique en moyenne sur un poids moyen de perchlorate correspondant à un dosage.

Kreider a également confirmé l'excellence de cette méthode.

Schlœsing a montré que la présence des sels de chaux et de magnésie ne gênait pas dans ce dosage. Kreider l'a confirmé, pour la magnésie.

Il est nécessaire de connaître le moyen de préparer l'acide perchlorique pur qui doit servir à cet usage. Il y a plusieurs méthodes.

Celle de Schlœsing consiste à décomposer, par la chaleur, le chlorate de potassium pur du commerce en perchlorate et chlorure. On reprend par l'eau, on fait cristalliser. Les premiers cristaux déposés sont formés de perchlorate. On les recueille, on les dissout dans l'eau et l'on met l'acide perchlorique en liberté, en ajoutant de l'acide fluosilicique qui précipite la potasse et laisse l'acide perchlorique en solution. On filtre, on sature la solution acide par l'ammoniaque après l'avoir concentrée, puis on décompose le sel d'ammoniaque par l'eau régale et l'on évapore à consistance sirupeuse. On abandonne deux jours pour laisser se déposer les traces de perchlorate de potasse qui pourraient souiller la solution. On décante le liquide qu'on essaye avec une solution titrée de chlorure de potassium avant de l'utiliser dans les analyses.

Perrey préfère partir du chlorate de baryum en solution, mettre l'acide chlorique en liberté par l'acide sulfurique, séparer le sulfate de baryte, évaporer, puis chauffer l'acide chlorique et recueillir comme acide perchlorique ce qui distille lorsque l'on voit apparaître des vapeurs blanches (voir Grandeau, *Traité d'analyse des matières agricoles*, 1-88-91).

La méthode de Caspari est analogue à celle de Schlœsing. Celle de Kreider est moins précise, mais plus rapide, et pratiquement suffisante, d'après Shiver, si l'on a l'habitude de s'en servir et de faire la très petite correction due à ce qu'elle donne des traces de chlorure de sodium dont le poids vient s'ajouter à celui du précipité insoluble dans l'alcool. Elle consiste à décomposer le chlorate de soude par la chaleur et à décomposer le perchlorate par l'acide chlorhydrique, qui dissout l'acide perchlorique et fort peu de chlorure de sodium qu'on sépare. On concentre la solution jusqu'à l'apparition de fumées blanches, puis on peut s'en servir.

H. Neubauer a indiqué une méthode de dosage du potassium dans les sels de potasse qui a l'avantage d'être rapide. Elle est basée sur celle de

([19]) R. Caspari. Zeit. anorg. Chem. 68-1893.

[C. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Finkner. Neubauer pèse le platine obtenu par la réduction du chloroplatinate de potassium et multiplie le nombre qui exprime ce poids par 0,48108 pour obtenir la valeur du poids correspondant d'oxyde de potassium K^2O.

HYPOCHLORITE DE POTASSIUM ClOK

Ce sel est employé industriellement comme décolorant; c'est l'eau de Javelle. On peut le préparer en faisant passer un courant de chlore dans une solution aqueuse de potasse caustique. On prend une partie de potasse et huit parties d'eau. Il faut absolument éviter l'élévation de la température et il est nécessaire que l'alcali reste en excès dans la solution. En observant ces conditions, les produits obtenus sont du chlorure de potassium qui se dépose et de l'hypochlorite qui reste en solution.

Si l'on saturait complètement la potasse par le chlore, on obtiendrait, dès que le chlore serait en excès, du chlorure de potassium et de l'acide hypochloreux, la réaction pouvant être représentée par la formule

$$ClOK + 2Cl + H^2O = KCl + 2ClOH$$

Si la température venait à s'élever au-dessus de 27°, l'hypochlorite se décomposerait en chlorure et chlorate; c'est la réaction qu'on utilise pour la préparation du chlorate. Si l'on remplace l'alcali par son carbonate, on obtient aussi de l'hypochlorite, et voici les réactions qui rendent compte des faits

$$CO^3K^2 + Cl^2 + H^2O = CO^3KH + KCl + ClOH$$

$$2ClOH + CO^3K^2 = 2ClOK + CO^2 + H^2O$$

avec

$$2CO^3KH + Cl^2 = ClOK + KCl + CO^2 + H^2O$$

Si le chlore est en excès, il y a formation d'acide hypochloreux libre, par la réaction

$$CO^3KH + Cl^2 = KCl + ClOH + CO^2$$

On peut aussi préparer l'hypochlorite de potassium en saturant l'hypochlorite de chaux par du carbonate ou du sulfate de potassium.

On a encore préparé dans l'industrie d'autres hypochlorites : celui d'aluminium (Wilson), celui de magnésium (Ramsay, Grouvelle), celui de zinc (sel décolorant de Varrentrapp). Tous ont été obtenus par la réaction des sulfates des métaux correspondants avec l'hypochlorite de chaux. Ils ont l'avantage de n'être pas caustiques.

Les hypochlorites alcalins peuvent être produits par électrolyse. Hermite, Kellner, Œttel, Knöfler, Weiss, Wohlwill, Haas, Forster, ont imaginé des méthodes et des appareils intéressants. Comme ces procédés sont surtout relatifs à l'oxydation du chlorure de sodium, nous les décrirons plus loin (*Industrie de la soude*).

PRÉPARATION DU CHLORATE DE POTASSIUM ClO^3K

Le chlorate de potassium, sel solide bien cristallisé, fusible à 334° et décomposable à 352° (Pohl), a été préparé pendant longtemps en traitant

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

le chlorate de calcium par le chlorure de potassium. On chauffait dans des chaudières analogues à celles qui servent à concentrer les lessives de soude la solution de chlorate de calcium avec le chlorure de potassium jusqu'à ce que la liqueur marquât 40° Baumé. Alors, on faisait cristalliser le chlorate de potassium, beaucoup moins soluble que le chlorure de calcium, dans des bassins de fonte ou de bois doublés de plomb. Les eaux mères étaient recueillies sur un sol asphalté. On raffinait le produit en le soumettant à plusieurs recristallisations; on laissait égoutter douze heures.

Actuellement, le chlorate de potassium est obtenu par la voie électrolytique, très facilement et économiquement, sans passer par les sels de chaux, au moyen des procédés de Gall et de Montlaur.

On sait que si l'on travaille à chaud, lorsque l'on fait agir le chlore sur une solution de potasse, l'hypochlorite se décompose en chlorate peu soluble à froid et chlorure assez soluble. Comme cette action se fait d'une manière continue, il en résulte que, pratiquement, l'équation qui rend compte de ce qui se passe dans l'électrolyse d'une solution de chlorure de potassium peut s'exprimer par la formule :

$$KCl + 3H^2O = 3H^2 + ClO^3K.$$

La tension électrique, si elle ne dépassait pas 2 volts, suffirait à électrolyser l'eau avec le dégagement d'hydrogène et d'oxygène, mais il n'y aurait pas formation de chlorate; la production de ce produit exige une plus forte tension ($4^{volts},36$ par bain). Dans le procédé Gall et de Montlaur, les cuves sont en lave de Volvic; un diaphragme poreux les divise en deux parties étanches; la cathode est une lame de tôle, l'anode est une feuille de platine de 1/10 de millimètre d'épaisseur tendue sur un cadre en fer recouvert de caoutchouc.

Le platine ne s'use pas si le bain reste alcalin.

Les cuves sont isolées du sol de l'usine par des godets en porcelaine contenant de l'huile, et le sol de l'usine est isolé de la terre, car il est formé d'un plancher reposant sur un système de godets analogues aux précédents.

Les ouvriers sont ainsi protégés contre les accidents spéciaux à ce genre de fabrication.

La densité du courant est de 1000 ampères par mètre carré et les cuves sont associées en tension par groupes de 15 à 20.

Au début, on place dans les cuves une dissolution de chlorure de potassium à 25 pour 100 et on la chauffe à 50-60° après avoir ajouté de la potasse. Il est inutile de continuer à chauffer ensuite, les résistances suffisent à maintenir la masse à une température convenable, tandis qu'une élévation trop élevée du thermomètre ($t^0 > 70^0$) nuirait au rendement. Le chlore de l'anode donne, avec la potasse, du chlorate; le potassium, qui chemine vers la cathode, reconstitue la potasse décomposée; si donc, par une circulation bien réglée, cette potasse est renvoyée dans les compartiments positifs, on voit que la seule quantité de potasse à

[C. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

fournir est celle de la mise en marche, mais que ce qui s'use c'est le chlorure de potassium, qui constitue donc la matière première de la fabrication. Le chlorate, qui tombe au fond des cuves, est recueilli, égoutté et raffiné, comme celui produit par le procédé ancien.

La présence du diaphragme est rendue avantageuse par la propriété qu'a l'hydrogène de réduire le chlorate. On diminue la cellule négative et l'on accroît au contraire la cellule positive afin d'éviter cette action qui ne peut pas être tout à fait nulle.

L'hydrogène qui se dégage à la cathode [100 m^3 pour 1000 kg de chlorate produits] s'échappe par des cheminées d'appel en entraînant des gouttelettes de la solution de chlorure de potassium qui vient se déposer sur le toit de l'usine et lui donner une couleur blanchâtre. L'eau s'évapore en partie et est entraînée aussi avec le chlorate que l'on retire, mais on peut, en ajoutant d'une manière à peu près continue du chlorure de potassium, marcher pendant des semaines. Il faut pour cela que le chlorure introduit ne soit pas souillé d'impuretés (1/2 pour 100 au plus de matières étrangères).

La vidange des cuves s'impose de temps en temps pour remettre en état les électrodes et les contacts. Les électrodes doivent être telles qu'elles ne puissent être une cause de production d'oxydes métalliques dans le bain, car ces oxydes décomposent le chlorate et pourraient compromettre gravement le rendement.

Le prix de revient du chlorate est donc surtout fonction du prix de la force, et lorsqu'il s'agit des forces hydrauliques, ce sont les travaux de captage qui doivent être envisagés.

Comme la première grande usine qui a fait cette fabrication est celle de Vallorbe, nous citerons les chiffres correspondant à cette excellente installation [20]. La chute utilisée est celle du Saut du Day de la rivière Orbe; elle a 70 mètres de hauteur, et la force captée est de 5000 chevaux. Les frais ont été :

Concession de terrains.	30,000 fr.
Barrage.	20,000
Tunnel d'arrivée de l'eau et accessoires. . .	50,000
Tuyau d'amenée d'eau aux turbines.	30,000
Turbines et vannes..	110,000
Bâtiments des turbines..	20,000
Dynamos.	300,000
Dépenses diverses.	40,000
	600,000 fr.

Si l'on compte les intérêts du capital à 5 pour 100 et l'amortissement aussi à 5 pour 100, un cheval-électrique, ayant coûté 200 francs, revient par an à 10 francs + 10 francs, soit à 20 francs. Comme on travaille 300 jours, cela met le cheval-jour à $0^{fr},07$. Comme ce cheval-jour fait plus d'un kilogramme de chlorate, on voit que la force hydraulique revient dans ce cas à peu de chose.

[20] Wurtz. Dict. de ch. p. et ap. 2e Sup. Paris, Hachette, 3-428-1896.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Gall et Montlaur avaient essayé leur procédé dans leur usine de Villers-sur-Hermes (Oise) avant d'entreprendre la fabrication en grand à Vallorbe.

Depuis, la Société d'Électrochimie de Paris a produit des chlorates à Saint-Michel-de-Maurienne (à 11 km de Modane) par le même procédé, en empruntant 3000-4000 chevaux à l'Arc. Les cuves sont doublées de plomb et ont 50 m^3 de capacité. Les anodes, épaisses de 1 mm, sont en platine iridé. Les cathodes sont formées d'un alliage fer-nickel et recouvertes d'amiante. La densité du courant est de 465 ampères et la température des bains est de 45°. La Société d'Électrochimie fait environ 2000 tonnes de chlorate dans ses deux usines de Vallorbe et de Saint-Michel.

En Suède, le même procédé et les mêmes ressources naturelles de chutes d'eau ont donné naissance à des usines florissantes (à Mansboë). Le prix du chlorate de potassium est tombé de 120-145 francs les 100 kg à 67^{fr},75 environ.

On a cherché à travailler sans diaphragme. C. Kellner (1890) ajoute alors 3 pour 100 d'hydrate de calcium, et Schuckert (1895) 1 à 3 pour 100 de bicarbonate alcalin de manière que l'alcalinité soit toujours due aux carbonates et non aux alcalis caustiques qui altèrent le charbon de l'anode de son appareil.

Hurter (1894) se sert de vases en fonte qui forment la cathode, l'anode étant en platine.

Œttel (1894-1898), Fœrster (1899) et Müller ont étudié les réactions qui se passent dans la production des chlorates; et l'on peut conclure, de leurs recherches, que les chlorates se produisent de la manière la plus avantageuse lorsqu'on élimine la réduction à la cathode, par exemple, par addition de chromate de potassium, à la solution, comme l'a conseillé Müller (1899). Il peut être bon de laisser la solution acquérir une légère acidité telle que de l'acide hypochloreux libre puisse exister; d'opérer dans des cuves dont le volume soit grand par rapport à l'intensité du courant; d'agiter l'électrolyte pour favoriser les réactions secondaires; de travailler à une température supérieure à 40° afin d'éviter la production de perchlorate.

Vaubel (1898) se sert d'un diaphragme et met une solution de bicarbonate dans la cellule de l'anode et une solution de chlorure dans le liquide qui baigne la cathode. Il évite ainsi la formation de chlorure.

On peut préparer, par électrolyse, des perchlorates en partant des chlorates d'après Förster (1898). Il faut une solution neutre à 50 pour 100 de chlorate de sodium, sel qui est très soluble, et une densité de 8 ampères par décimètre carré avec 4^{volts},5. Le rendement est 98 pour 100 de la théorie. Si c'est le sel de potassium qu'on veut préparer, on ajoute alors du chlorure de potassium à la solution. Le perchlorate de ce métal, très peu soluble, se dépose, laissant le chlorure de sodium en solution ([21]).

([21]) R. Traité de chimie industrielle, Wagner, F. Fischer et L. Gautier. 4e édit. française. Paris, 1901, Masson et Cie.

[C. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

PRÉPARATION DU PERSULFATE DE POTASSIUM SO^4K

L'acide persulfurique découvert par Berthelot donne des sels pouvant agir comme oxydants. Celui d'ammoniaque est préparé à Vallorbe depuis plusieurs années. Il faut 50 000 ampères par mètre carré en évitant que le liquide de l'anode soit à une température supérieure à 20°.

L'anode est en platine; la cathode est en plomb. Le liquide de la cellule positive est du sulfate d'ammoniaque en solution saturée, celui de la cellule négative est de l'acide sulfurique à 50 pour 100. Cet acide se sature peu à peu à cause de l'ion ammonium qui chemine vers lui et le transforme, à la fin, en sulfate d'ammoniaque. Le liquide de l'anode se charge, au contraire, d'acide sulfurique. Il faut remédier à ce changement continuel des conditions initiales. On obtient 66 pour 100 du rendement théorique avec le sel d'ammoniaque.

C. CHABRIÉ,
Chargé de cours à l'Université de Paris.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

AMMONIUM $AzH^4 = 18{,}08$

(Az : 77,65; H : 22,54)

État naturel. — L'ammonium se rencontre à l'état de sels dans les trois règnes de la nature.

Dans le règne minéral, il existe en petite quantité dans l'atmosphère et dans les eaux météoriques, ainsi que dans beaucoup d'eaux telluriques. Nous ne reviendrons pas sur ces sujets qui ont été traités à l'article Ammoniaque (voy. T. I). Le chlorure d'ammonium accompagne quelquefois le sel gemme; on le rencontre, ainsi que le sulfate d'ammonium, dans les cratères des volcans en activité (Bunsen, Scacchi, Ranieri) ([1-3]) et dans les geysers et les fumerolles de la Toscane (Palmieri, Schmidt, ([4 à 4 a]). Il existe des traces d'ammoniaque dans beaucoup d'argiles et d'ocres naturelles, dans la rouille (Austin, Vauquelin) ([5 à 6]), etc.

Au point de vue du règne végétal, les sels ammoniacaux sont contenus en quantités plus ou moins grandes dans les sucs de toutes les plantes.

Dans le règne animal, on trouve l'ammonium sous forme de chlorure et de phosphate dans les urines de l'homme et d'un certain nombre d'animaux, à l'état de chlorure dans les excréments des chameaux, etc., en combinaison avec les acides carbonique, acétique et d'autres acides organiques dans la plupart des matières animales putréfiées, et principalement dans les urines de tous les animaux.

Historique. — L'ammoniaque était connue depuis très longtemps et sa faculté de combinaison avec les acides, sa nature basique était également établie. On savait que ce corps était composé d'hydrogène et d'azote; mais il était naturel de croire d'abord que, puisque les alcalis fixes contenaient de l'oxygène (Davy) ([7]), l'alcali volatil pouvait en contenir aussi. Des expériences nombreuses furent faites dans l'espérance de le prouver; mais toutes furent infructueuses; on ne put trouver dans cet alcali que de l'hydrogène et de l'azote (Berthollet fils) ([8]). Cependant Davy, persuadé que l'oxygène devait être un de ses principes constituants, pensa que l'hydrogène et l'azote pourraient bien, par leur combinaison, constituer une sorte de métal auquel il proposa de donner le nom d'ammonium et, qu'en conséquence, l'ammoniaque ne serait que de l'oxyde d'ammonium. Berzélius fortifia cette hypothèse par l'analogie et calcula,

([1]) Bunsen. An. Chem. Pharm. Lieb. **62**-8-1847; **65**-70-1848. — ([2]) Scacchi. An. Min. (4)-**17**-323-1850. — ([3]) Ranieri. An. Chem. Pharm. Lieb. **104**-338-1857. — ([4]) Palmieri. C. R. **64**-668-1867. — ([4 a]) Schmidt. An. Chem. Pharm. Lieb. **98**-273-1856. — ([5]) Austin. Ph. T. Roy. Soc. 379-1788. — ([6]) Vauquelin. An. Ch. Ph. (1)-**24**-99-1797. — ([7]) Davy. An. Ph. Gilb. **33**-247-1809. — ([8]) Berthollet fils. Mémoires d'Arcueil. **2**.

[*A. HÉBERT.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

d'après la composition des sels ammoniacaux, les proportions d'ammonium et d'oxygène qui devaient constituer l'ammoniaque [9].

Après la découverte de la composition des alcalis fixes, Seebeck [10], Tromsdorff, puis Berzélius et Pontin opérèrent la décomposition électrolytique du chlorure d'ammonium en employant du mercure comme conducteur négatif et ce dernier se gonfla et s'épaissit en devenant couleur blanc d'argent. Cet amalgame n'est plus liquide et se décompose rapidement avec dégagement d'hydrogène et d'ammoniaque, tandis que le mercure revient à son volume primitif. Ce phénomène paraissait devoir s'expliquer de la même manière que la décomposition des alcalis fixes qui se produit dans les mêmes circonstances, et il fallait alors admettre qu'un corps métallique était combiné avec le mercure; ce métal serait l'ammonium.

On obtient le même amalgame par électrolyse du chlorure d'ammonium solide dans lequel on creuse une cavité où l'on place un globule de mercure qu'on relie au pôle négatif (Davy), ou par électrolyse de sels ammoniacaux en amalgamant l'extrémité du fil négatif.

On le prépare encore en réduisant une solution d'un sel ammoniacal par l'amalgame de potassium ou de sodium. Ce dernier se boursoufle et est tellement imprégné d'ammonium qu'il surnage la liqueur.

Lorsque cet amalgame est saturé, il a une couleur gris de plomb : il est cristallin, plus léger que l'eau et se décompose à la surface du liquide. Moins chargé d'ammonium, il a une couleur argentine et une consistance butyreuse et cristallise en cubes quand on abaisse sa température jusqu'au point de congélation. « Il dégage, pendant sa conversion en alcali, du gaz hydrogène qui s'élève à la moitié du volume que l'amalgame perd quand l'alcali se reproduit. » L'éther et l'alcool le décomposent avec plus de rapidité que l'eau en dégageant de l'hydrogène en même temps que de l'ammoniaque se dissout dans la liqueur (Berzélius) [11].

Dans l'amalgame, la proportion d'ammonium par rapport au mercure est toujours très faible $\left(\frac{1}{12000}\right.$ selon Davy; $\left.\frac{1}{1800}\right.$ selon Gay-Lussac et Thénard) ; il est très instable, mais la présence du potassium ou du sodium lui communique de la stabilité; il peut alors se conserver plusieurs semaines dans le pétrole anhydre. Refroidi dans un mélange d'acide carbonique et d'éther, il devient dur et cassant (Grove).

Divers chimistes ont admis que cet amalgame n'est qu'une dissolution, une espèce d'émulsion d'hydrogène et d'ammoniaque dans le mercure; mais aucun de ces deux gaz ne se dissout dans le mercure, même à l'état naissant. L'amalgame peut se produire avec tous les sels d'ammonium, sauf l'azotate qui le décompose instantanément (Wetherill) [12]. L'amalgame comprimé prend l'aspect et la fluidité du mercure ordinaire et son

— [9] Berzélius. An. Ch. Ph. (1)-79-233-1811. — [10] Seebeck. J. Ph. Ch. Gehlen. 5-482. — [11] Berzélius. Traité de chimie 2-320-1830. — [12] Wetherill. Am. chem. J.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

volume devient presque égal à celui du mercure qu'il contient (Seely) [13]. L'hydrogène, qui se dégage pendant la décomposition de l'amalgame, semble être de l'hydrogène à l'état naissant, puisque le contact de l'amalgame, avec des fragments de phosphore, fournit de l'hydrogène phosphoré. Gallatin en conclut à l'existence de l'ammonium dans l'amalgame [14].

L'hydrogène et l'ammoniaque, dégagés de l'amalgame, sont dans le rapport exigé par l'ammonium, c'est-à-dire de environ 1 volume d'hydrogène pour 2 volumes de gaz ammoniac (Berzélius, Landolt) [15], Routledge [16].

Mais l'amalgame d'ammonium ne se comporte pas à l'égard des solutions métalliques comme les amalgames de sodium ou de potassium, et ne donne pas naissance aux amalgames métalliques correspondants (Landolt). Cependant il précipite le cuivre d'une solution de sulfate (Coehn).

On a depuis essayé de réaliser l'électrolyse des sels ammoniacaux des hydracides en solution dans l'ammoniac liquéfié (Otto Ruff, Moissan) [17 à 18]. Le premier auteur a opéré sur l'iodure d'ammonium, le second sur le chlorure; ils ont constaté que ces sels, en solution dans l'ammoniac liquéfié, s'électrolysent avec facilité; mais il ne se produit que de l'hydrogène au pôle négatif et de l'iode ou du chlore au pôle positif, à une température inférieure à — 70°. Moissan a démontré que à — 73° l'hydrogène sulfuré décomposait le calcium-ammonium en hydrogène et ammoniac :

$$(AzH^3)^4Ca,\ 2AzH^3 + H^2S = CaS + 6AzH^3 + H^2.$$

Moissan [19] a également recherché la composition de l'amalgame d'ammonium et l'exactitude de sa réaction de formation :

$$AzH^4Cl + Na\,n\,Hg = AzH^4\,n\,Hg + NaCl$$

par les poids des corps mis en présence et par les volumes gazeux dégagés. A cet effet, il a opéré en faisant réagir le chlorure ou l'iodure d'ammonium en solution dans l'ammoniac liquide sur l'amalgame de sodium; on obtient une masse métallique dans laquelle l'hydrogène et l'ammoniac se trouvent à l'état de combinaison stable à — 39°. Cette masse métallique, par sa décomposition à la température ordinaire en l'absence d'eau, augmente de 50 fois son volume et dégage exactement 2 volumes de gaz ammoniac pour 1 volume de gaz hydrogène.

On n'a pu isoler le métal ammonium, qui reste ainsi, jusqu'à présent, un métal hypothétique malgré les efforts effectués pour l'isoler; mais d'une part la préparation et les propriétés de l'amalgame qui vient d'être décrit, d'autre part le rapprochement qu'on peut faire des propriétés des sels ammoniacaux avec celles des composés métalliques, principalement des sels de potassium, avec lesquels ils présentent un grand nombre de cas d'isomorphisme, permettent d'envisager les sels ammoniacaux comme renfer-

160-1865. — [13] Seely. Chem. N. **21**-265-1870. — [14] Gallatin. Ph. Mag. **38**-57-1869. — [15] Landolt. An. Chem. Pharm. Lieb. B. **6**-546-1868. — [16] Routledge. Chem. N. **26**-210-1872. — [17] Otto Ruff. Ber. Chem. Gesell. **34**-2604-1901. — [18] H. Moissan. B. Soc. Ch. (3)-**27**-425-1902. — [19] H. Moissan. B. Soc. Ch. (3)-**27**-714-1902. — [20] Ampère. An.

[A. HÉBERT.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

mant le radical ammonium AzH^4 (Ampère), fonctionnant comme métal [20].

Tous les sels d'ammonium répondent bien à cette hypothèse, sauf l'hydrate d'ammonium AzH^4OH qui devrait être contenu dans les solutions d'ammoniaque. La conductibilité électrique, déterminée par Bouty, et la chaleur de dissolution de l'ammoniaque s'écartent absolument des constantes correspondantes des autres alcalis (Tommasi) [21]. Cependant les solutions concentrées d'ammoniaque renferment ce corps, au moins en partie, à l'état d'hydrate qu'on obtient en mélangeant, sous pression, de l'ammoniaque concentrée avec du gaz ammoniac (Cailletet et Boudet) [22].

L'étude des chaleurs de dilution des solutions ammoniacales concentrées a amené Berthelot à conclure que l'hydrate cristallisable AzH^3, H^2O se dissocie par la dilution [23]; à partir de $9H^2O$, cette dilution ne produit plus d'effet thermique appréciable.

La détermination des tensions de vapeur des solutions d'ammoniaque a montré que ces tensions varient avec la quantité d'ammoniaque que renferment ces solutions; il n'y a donc pas dissociation, ce qui exclurait toute idée de combinaison (Isambert). Le contraire a lieu pour la plupart des autres sels d'ammonium dont la dissociation a été étudiée en détail par Dibbits [24].

Toutefois, si l'on ne connaît pas l'hydrate d'ammonium en tant que composé défini, on connaît très bien des hydrates d'ammonium dans lesquels l'hydrogène est complètement remplacé par un radical alcoolique; tel est par exemple l'hydrate de tétraméthylammonium $Az(CH^3)^4OH$ dont la causticité est comparable à celle de la potasse. De plus, il existe aussi un sulfure $(AzH^4)^2S$ et un sulfhydrate d'ammonium AzH^4SH qui correspondraient à l'oxyde et à l'hydrate d'ammonium, inconnus.

Caractères et analyse. — Les sels ammoniacaux ont une saveur fraîche, salée et un arrière-goût amer; leur odeur est nulle ou ammoniacale, comme celle des carbonates; ils sont presque tous solubles dans l'eau. Ils sont sublimables, sans décomposition, si l'acide est volatil, et à moins que l'hydrogène de l'ammoniaque puisse réagir comme réducteur sur l'oxygène de l'acide, comme dans le cas de l'azotate qui se dédouble en eau et protoxyde d'azote. Divers sels ammoniacaux à acides oxygénés perdent de l'eau sous l'action de la chaleur et se transforment en composés amidés. Les sels, à acides fixes et difficilement réductibles, se décomposent par la chaleur avec dégagement d'ammoniaque.

Les sels d'ammonium sont électrolysables en donnant, au pôle négatif, les éléments de l'ammonium : ammoniac et hydrogène, et au pôle positif, de l'oxygène et l'acide. Les sels ammoniacaux subissent facilement la double décomposition en échangeant AzH^4 contre un autre métal et en donnant des sels doubles avec un grand nombre de sels métalliques.

Au point de vue analytique, les sels d'ammonium ne précipitent pas

Ph. Ch. **2**-6-1817. — [21] Tommasi. B. Soc. Ch. (2)-**42**-216-1884. — [22] Cailletet et Boudet. C. R. **95**-58-1882. — [23] M. Berthelot. Mécanique chimique **2**-147-1879. — [24] H. C.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

par l'hydrogène sulfuré les sulfures, les carbonates et les phosphates alcalins, ce qui les rapproche des sels alcalins. Ils donnent, avec le bitartrate de sodium ou l'acide tartrique, en excès, un précipité blanc cristallin de bitartrate d'ammonium; avec le chlorure de platine, un précipité jaune cristallin de chloroplatinate d'ammonium; enfin, l'action des alcalis et des oxydes ou hydrates alcalino-terreux et de certains autres oxydes dégage l'ammoniac des sels ammoniacaux; les sels de certaines ammoniaques composées (méthylamine, éthylamine) se comportent de la même manière. Pour les distinguer, on les transforme en chlorhydrates, qu'on évapore à sec et que l'on traite par l'alcool absolu, qui laisse comme résidu le chlorure d'ammonium.

Le dosage de l'ammonium se ramène à celui de l'ammoniaque correspondante; aussi renverrons-nous à ce sujet à l'étude analytique de ce dernier corps.

FLUORURE D'AMMONIUM $AzH^4F = 37{,}08$ (AzH^4 : 48,76; Fl : 51,24)

Préparation. — Il se forme : 1° Par neutralisation directe de l'ammoniaque par l'acide fluorhydrique, soit à l'état de gaz, soit à l'état de dissolutions (H. Rose) ([25]).

2° Par double décomposition entre le chlorure d'ammonium et le fluorure de sodium (Berzélius, Graham Otto).

Propriétés. — Le fluorure d'ammonium se présente en prismes incolores, fusibles et plus volatils que le chlorure d'ammonium, de saveur salée et piquante, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. La solution aqueuse perd de l'ammoniaque, même à la température ordinaire et par évaporation, elle se convertit en bifluorhydrate. Le sel attaque le verre, même à sec et à froid, en donnant de l'ammoniaque et du fluosilicate d'ammonium; il absorbe, à sec, de faibles quantités d'ammoniac qu'il perd par la chaleur. Chauffé avec un métal alcalin, il fournit un fluorure, de l'hydrogène et de l'ammoniac.

Chaleurs de neutralisation :

AzH^3 gazeux $+$ HF gazeux $=$ AzH^4F solide $+ 37\,300$ cal.

AzH^3 dissous $+$ HF dissous $=$ AzH^4F dissous $+ 15\,200$ cal.

Chaleur de dissolution : -1500 cal. (Güntz) ([27]).

Applications. — Il sert dans la gravure sur verre et dans les laboratoires pour l'attaque des silicates en analyse. Le sel doit être conservé dans des vases de platine ou de gutta-percha.

Fluorhydrate de fluorure d'ammonium. — $AzH^4F.HF$. — Le fluorhydrate de fluorure d'ammonium se forme pendant l'évaporation d'une solution aqueuse de fluorure; peut s'obtenir par le procédé de

Diebits. Z. anal. Chem. **13**-395-1874. — ([25]) H. Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **108**-19-1859. — ([27]) Guntz. C. R. **97**-1483-1883; An. Ph. Ch. (6)-**3**-54-1884. — ([28]) Marignac. An. Min.

[A. HÉBERT.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Rose ([25]). Il se présente en cristaux grenus, rhombiques (Marignac) ([28]), déliquescents, volatils; sa vapeur est très irritante; elle attaque aussi le verre et les silicates.

CHLORURE D'AMMONIUM $AzH^4Cl = 53{,}53$ ($AzH^4 : 33{,}77$; $Cl : 66{,}22$)
(Sel ammoniac, salmiak, muriate, chlorhydrate d'ammoniaque.)

État naturel. — Le chlorure d'ammonium existe à l'état de masses sublimées et en mélange avec d'autres corps volatils, dans les fentes des laves volcaniques; on en a trouvé au Vésuve, à l'Etna, dans l'île de Volcano, dans les solfatares de Naples; dans le voisinage des dépôts de houille en combustion, à Saint-Étienne, en Écosse, à Newcastle. Il se trouve dans certains sels naturels, dans la carnallite par exemple et existe aussi dans les sécrétions et les excrétions des animaux.

Historique. — Il était connu en Europe dès le XIIIe siècle; il provenait de l'Inde ou de l'Égypte où il était recueilli par sublimation, dans des vases en verre, de la suie formée par la combustion des fientes de chameau. On l'extrait maintenant des produits de condensation du gaz d'éclairage, des produits secondaires de la fabrication du noir animal et on le prépare industriellement par la transformation des autres sels ammoniacaux. (Voy. Industrie des sels ammoniacaux, p. 259.)

Préparation. — On obtient le chlorure d'ammonium : 1° Par combinaison directe de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniac, soit à l'état gazeux, soit à l'état dissous; 2° par action de l'acide chlorhydrique sur le carbonate d'ammonium; 3° par double décomposition du bicarbonate d'ammoniaque avec les chlorures de sodium, de magnésium, de manganèse ou de calcium (Gentele) ([29]), du sulfate d'ammoniaque avec le chlorure de sodium, en solutions ou par sublimation. On peut encore décomposer le bicarbonate ou le sulfate d'ammonium par le chlorure double de fer et de calcium (Hennebutte et Mesnard, Duboc et Heuzey) ([30-31]); 4° par action de l'air et de la vapeur d'eau sur un mélange de charbon ou de matière organique avec de la pyrite (French) ([32]).

$$2\,NaCl + SO^3H^2 + 3\,H^2O + C + 2\,Az = 2\,AzH^4Cl + SO^4Na^2 + CO^2.$$

Enfin, on peut extraire le sel ammoniac des produits naturels qui le renferment. Stas a donné un procédé complet de purification de ce sel ([33]).

Propriétés. — Le chlorure d'ammonium est un corps solide, incolore, de saveur salée, neutre aux réactifs végétaux. Il cristallise par voie de sublimation ou par voie humide, sous des formes appartenant au système régulier : octaèdre, cube, trapézoèdre (Naumann, Buchner,

(5)-**15**-221-1859. — ([29]) Gentele. Chem. Centr. Bl. 688-1879. — ([30]) Hennebutte et Mesnard. Ber. Chem. Gesell. **12**-2389-1879. — ([31]) Duboc et Heuzey. Polyt. J. Dingler **279**-94; Chem. Centr. Bl. (1)-437-1891. — ([33]) Stas. Atomg. u. Proport. 49-1867. — ([34]) Naumann. J. prakt. Chem. **50**-11-310-1850. — ([36]) Geisenheimer et Leteur. C. R. **110**-576-1890.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Geisenheimer et Leteur) ([34 à 36]); les cristaux sont souvent associés de manière à représenter des barbes de plumes.

Densité : 1,45 (Wattson).	Densité : 1,528 (Mohs).
— 1,50 (Kopp).	— 1,533 à 3°,9 (Joule et Playfair)([38])
— 1,522 (Schrœder, Schiff)([37])	— 1,55 (Buignet)[39]
— 1,532 à 22° (Krickmeyer)([39 *b*]).	— 1,522 à 19° (Schiff et Monsacchi)([39 *a*]).

Le chlorure d'ammonium est fixe à la température ordinaire; il se volatilise, sans fondre et sans décomposition au-dessous du rouge sombre; il est difficile à réduire en poudre en raison de sa ténacité et de son élasticité; la vapeur d'eau en entraîne de petites quantités et il s'en perd des traces par évaporation de sa solution aqueuse, par départ d'ammoniaque pendant l'ébullition (1/2 pour 100) (Fittig) ([40]).

Ce sel est soluble dans l'eau dans laquelle il possède les solubilités suivantes pour 100 parties sous 718 millimètres de pression, d'après Mulder ([41]) :

	gr.		gr.
à 0°	28,40	à 60°	55,04
10°	32,84	70°	59,48
20°	37,28	80°	63,92
30°	41,72	90°	68,36
40°	46,16	100°	72,80
50°	50,60	110°	77,24

et d'après Hauer ([42]) :

	gr.		gr.
à 10°	33,3	à 18°,75	36,7
à 11°	33,7	à l'ébullition	87,3

Le sel ammoniac se dissout dans l'eau avec abaissement de température; 50 parties de ce sel et 100 parties d'eau abaissent la température de + 13° à — 5° (Rüdorff).

La solution saturée bout à 115°,8 (Alluard) ([43]). Les densités des solutions ont été déterminées d'après leur teneur par Gerlach et Schiff ([43 *a* 43 *b*]). 100 parties d'alcool absolu dissolvent 12,6 du sel à 18° (Gérardin) ([44]). L'acide chlorhydrique (à 60 HCl pour 100 d'eau) dissout 3 p. 7 du sel à 12° (Ditte) ([45]).

En soumettant le sel ammoniac très pur à l'action d'un grand excès d'ammoniac à des températures variables, Troost a obtenu ([46]) deux composés d'acide chlorhydrique et d'ammoniac à excès d'ammoniac; l'un, HCl. 4 Az H³, forme des cristaux fusibles à 7°, l'autre, HCl. 7 Az H³ liquide, se prend à — 40° en cristaux fusibles à 18°. L'absorption de

— ([37]) Schiff. An. Chem. Pharm. Lieb. **108**-23-1858. — ([38]) Joule et Playfair. Jahresb. 48-58-1847. — ([39]) Buignet. Jahresb. 15-1861. — ([39 *a*]) Schiff et Monsacchi. Z. Ph. Chem. **21**-277-1896. — ([39 *b*]) Krickmeyer. Z. Ph. Chem. **21**-53-1896. — ([40]) Fittig. An. Chem. Pharm. Lieb. **138**-199-1866. — ([41]) Mulder. Jahresb. 66-1866. — ([42]) Hauer. J. prakt. Chem. **103**-114-1868; Jahresb. 56-1868. — ([43]) Alluard. C. R. **59**-500-1864. — ([43 *a*]) Gerlach. Jahresb. 42-1859. — ([43 *b*]) Schiff. An. Chem. Pharm. Lieb. **110**-74-1859. — ([44]) Gérardin. An. Ch. Ph. (4)-**5**-129-1865. — ([45]) Ditte. An. Ch. Ph. (5)-**22**-566-1881. — ([46]) Troost. C. R. **88**-578-1879. —

[*A. HÉBERT.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

l'ammoniac par le sel ammoniac a été déterminée par Raoult (47).

On a étudié les propriétés des mélanges du chlorure d'ammonium avec le nitrate de sodium, le chlorure de potassium, le nitrate et le sulfate d'ammonium (Rüdorff) (48); le chlorate, le chlorure et le nitrate de potassium; le chlorure, le carbonate et le sulfate de sodium.

La réfraction optique d'une solution saturée de sel ammoniac est de $\mu = 0{,}370$, soit pour la réfraction moléculaire 19,9 (Doumer) (51).

On a trouvé pour la chaleur spécifique du sel :

Entre 15 et 45°.	0,373	(Kopp)
— 23 et 100°.	0,3908	(Neumann) (53)

et pour ses solutions :

$AzH^4Cl + 7{,}5\ H^2O$.	0,760	à 18° (Thomsen) (54).
$+ 50\ H^2O$.	0,937	
$+ 200\ H^2O$.	0,982	
$AzH^4Cl + 25\ H^2O$.	0,8850	entre 20 et 25° (Marignac) (55)
$+ 50\ H^2O$.	0,9382	
$+ 100\ H^2O$.	0,9670	

La chaleur latente de volatilisation est de 706 000 cal. (Marignac) (56).

On trouve pour la chaleur de formation du chlorure d'ammonium :

A partir des éléments.	+ 75,790	calories	(Thomsen) (57)
$(2\ AzH^3 + H^2O)$ dissous $+ 2\ HCl$ dissous. .	+ 24,540	—	(Thomsen) (57)
	+ 24,900	—	(Berthelot) (58)
AzH^3 gaz $+ HCl$ gaz.	+ 41,900	—	(Thomsen) (57)
	+ 42,500	—	(Berthelot) (58)
Chaleur de dissolution.	— 3,880	—	(Thomsen) (57)

La volatilisation dissocie le sel ammoniac en ammoniac et acide chlorhydrique; cette dissociation calculée est de 1,847 (Bineau) (59), tandis que l'expérience indique 0,89 (la moitié); elle est de :

1,01 à 350°.	(Deville et Troost) (60)
1,00 à 1040°.	

2 vol. d'acide chlorhydrique se combinant avec 2 vol. d'ammoniac donnent environ 4 vol. de vapeur de sel ammoniac. On a expliqué cette densité de vapeur anormale en supposant, qu'en se volatilisant, le sel ammoniac se dédouble presque entièrement en ses deux parties constitutives, acide chlorhydrique et ammoniac. A l'encontre de cette explication, Sainte-Claire Deville a cherché à démontrer que ces deux constituants, se rencontrant à une température élevée, produisent de la chaleur

(47) Raoult. An. Ch. Ph. (5)-**1**-268-1874. — (48) Rüdorff. Ber. Chem. Gesell. **6**-643-482-1875. (51) Doumer. C. R. **110**-40-1890. — (53) Neumann. An. Ph. Chem. Pogg. **126**-123-1865. — (54) J. Thomsen. An. Ph. Chem. Pogg. **142**-337-1871. — (55) Marignac. Ar. Sc. ph. nat. N. P. **55**-113-1876. — (56) Marignac. An. Ch. Pharm. Lieb. **149**-354-1869. — (57) J. Thomsen. Thermochem. Unters. **2**-76; **1**-516; **2**-75; **3**-187-1882. — (58) M. Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**4**-189-1875. — (59) Bineau. An. Ch. Ph. (3)-**68**-416-1863. — (60) Deville et Troost. C. R. **49**-223-1859; **56**-891-1863. — (61) Kopp. An. Chem. Pharm. Lieb. **105**-391-1858;

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

et, par conséquent, se combinent, au moins en partie; mais la dissociation a été mise en évidence par Pebal qui a montré, par des expériences de diffusion, que la vapeur de sel ammoniac est un mélange d'acide chlorhydrique et de gaz ammoniac, ce dernier diffusant beaucoup plus vite que le premier à travers une paroi poreuse. Marignac, d'autre part, a montré que la chaleur nécessaire pour volatiliser le sel ammoniac est égale à celle qui résulte de la combinaison de l'acide chlorhydrique avec l'ammoniac. Si l'on restitue au sel ammoniac sa chaleur de formation, ses éléments doivent être remis en liberté et lorsque ceux-ci se rencontrent à la température de volatilisation du chlorure d'ammonium, ils se mélangent sans dégagement de chaleur.

Une dissociation semblable se produit lorsque l'on fait bouillir la solution du sel ammoniac; la solution devient acide, tandis que les vapeurs émises contiennent de l'ammoniac. Cette dissociation a été étudiée par de nombreux auteurs ([60 à 79]).

Chauffé avec un métal alcalin, ou avec du fer ou du zinc, le chlorure d'ammonium se décompose en donnant un chlorure métallique et un mélange d'ammoniac et d'hydrogène (Davy).

Les oxydes métalliques le décomposent à chaud, les uns déplaçant l'ammoniac, les autres se réduisant en partie et produisant un chlorure métallique, de l'eau et de l'azote :

$$4\,CuO + 2\,AzH^4Cl = CuCl^2 + 3\,Cu + 4\,H^2O + Az^2.$$

Avec l'azotite de potassium, il donne la réaction (Wright) ([80]) :

$$AzH^4Cl + KAzO^2 = KCl + 2\,H^2O + Az^2.$$

Les réactions avec l'acide nitrique ou avec le nitrate de potassium, en fusion ou en solution, donnent : la première, du bioxyde d'azote avec un peu de chlore et le corps AzOCl (Mathews) ([81]); la seconde, du chlorure de potassium, de l'ammoniaque, de l'acide nitreux et probablement de l'azote (Tommasi) ([82]).

L'électrolyse du chlorure d'ammonium donne naissance à de l'hydrogène et à de l'azote, en même temps qu'il se fait du chlorure d'azote au pôle positif (Böttger, Kolbe) ([83]). A basse température, le sel ammoniac absorbe l'acide sulfurique anhydre et donne une masse dure et transparente, décomposable par l'eau et la chaleur. A l'état de vapeur, le chlo-

127-113-1863. — ([62]) Böttinger. Ber. Chem. Gesell. **11**-2004-1878. — ([63]) Tommasi. Ber. Chem. Gesell. **14**-353-1881. — ([64]) Blochmann. Ber. Chem. Gesell. **24**-2765-1891. — ([65]) Pebal. An. Chem. Pharm. Lieb. **123**-199-1862; Jahresb. 5-1862. — ([66]) Than. An. Chem. Pharm. Lieb. **131**-129-1864; Jahresb. 77-1864. — ([67]) Deville. C. R. **56**-729-1863; **59**-1057-1864. — ([68]) Deville. Jahresb. 40-1863; 80-1864. — ([69]) Marignac. Ber. Chem. Gesell. **1**-262-1868; Jahresb. 41-1863 et 83-1864. — ([70]) Horstmann. Ber. Chem. Gesell. **2**-137-1869. — ([71]) Wanklyn. Ph. Mag. (4)-**29**-112-1865; Jahresb. 82-1864. — ([72]) Kékulé. An. Chem. Pharm. Lieb. **106**-143-1858. — ([73]) Cannizzaro. B. Soc. Ch. P. (1)-201-1858. — ([75]) Wanklyn et Robinson. C. R. **56**-1237-1863. — ([76]) Poggiale. J. Pharm. Ch. (4)-**1**-369-1865. — ([77]) Fittig. An. Chem. Pharm. Lieb. **128**-189-1863; Jahresb. 174-1863. — ([78]) Leeds. Am. chem. J. (3)-**7**-197-1874. — ([79]) Dibbits. Ber. Chem. Gesell. **5**-820-1872. — ([80]) Wright. Chem. N. **43**-244-1881. — ([81]) Mathews. Chem. N. **58**-263-1888. — ([82]) Tommasi. Chem. N. **43**-241-1881. — ([83]) Kolbe. An. Chem. Pharm. Lieb. **64**-236-1847. — ([84]) Rice.

[*A. HÉBERT.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

rure ammonique réagit sur le trichlorure de phosphore en donnant :

$$2\,PCl^3 + 2\,AzH^4Cl = 8\,HCl + P + PAz^2.$$

Le sel ammoniac s'unit à un grand nombre de chlorures métalliques en formant des chlorures doubles.

Applications. — Il sert principalement dans la fabrication des couleurs, des toiles peintes; dans l'étamage, le zincage, le décapage des métaux: pour la soudure, pour la préparation de l'ammoniaque et d'autres sels ammoniacaux. (Voy. Industrie de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux, p. 259.)

Chlorure tétraammonique. — Voy. p. 211 (Troost) ([46]).

Chlorure heptaammonique. — Voy. p. 211 (Troost) ([46]).

BROMURE D'AMMONIUM $AzH^4Br = 98,04$ (AzH^4 : 18,44 Br : 81,56)

Préparation. — On peut l'obtenir : 1° par combinaison directe de l'acide bromhydrique et de l'ammoniac; 2° par action du brome sur une solution ammoniacale : $4\,AzH^3 + 3\,Br = 3\,AzH^4Br + Az$; 3° par double décomposition entre le bromure de potassium et le sulfate d'ammonium (Rice) ([84]).

Propriétés. — Le bromure d'ammonium cristallise en longs prismes incolores; il est volatil, sans fusion, et sans décomposition. Sa densité est de :

2,379 à 3°,9 (Schröder).	2,327 (cristallisé) (Eder) ([85])
2,266 (Bödecker).	2,3394 (sublimé) (Eder) ([85 a])
	2,3956 à 20° (Schiff et Monsacchi) ([85 b]).

A 440°, la densité devient 1,67 et à 880°, 1,71 (Deville et Troost) ([86]). Il se dissout dans :

1P,51 d'eau à 10°	1P,06 d'eau à 50°
1P,39 — 16°	0P,78 — 100°
1P,23 — 30°	

Il se dissout dans 52 p. 3 d'alcool à 15° et dans 9 p. 5 d'alcool bouillant; dans 809 p. d'éther et dans 112 p. d'alcool éthéré (Eder) ([85]). Les solutions présentent les densités suivantes d'après leur pourcentage :

à 5 pour 100. . . . 1,0526	à 20 pour 100. . . . 1,1285
10 — 1,0652	30 — 1,1921
15 — 0,0960	41,09 — 1,2920

Exposé à l'air, le bromure d'ammonium jaunit un peu, en prenant une réaction acide.

Ce corps possède, comme chaleur de formation :

$+ 65,350$ cal. en partant des éléments.
$+ 45,020$ cal. — de AzH^3 gaz + H Br gaz.

Am. J. Pharm. (4)-3-249. — ([85]) Eder. Ber. Chem. Gesell. **14**-511-1881. — ([85 a]) Eder. Polyt. J. Dingler **131**-189-1854; Monatsch. Chem. **1**-948-1880. — ([85 b]) Schiff et Monsacchi. Z. ph. Chem. **21**-277-1896. — ([86]) Deville et Troost. C. R. **56**-891-1863. — ([90]) J. Thomsen.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

La chaleur de dissolution est de — 4380 cal. (Thomsen) (90).

Le bromure d'ammonium se combine à l'acide bromhydrique et donne des composés sur lesquels l'action du mercure provoque un dégagement d'hydrogène (Berthelot) (91). Une solution aqueuse cède à un courant d'air vers 30° des quantités appréciables d'ammoniaque.

Le bromure d'ammonium est employé en photographie et quelquefois dans les laboratoires.

Tribromure d'ammonium AzH^4Br^3. — Ce corps se forme avec un grand dégagement de chaleur quand on ajoute $8^{gr},39$ de brome à une solution de $9^{gr},8$ de bromure d'ammonium dans $13^{gr},93$ d'eau ou quand on électrolyse ce dernier sel (Roozeboom) (92). Il cristallise à la température ordinaire en grands cristaux rhombiques ou clinorhombiques de la couleur du bichromate de potassium; il perd facilement du brome à l'air; il peut encore absorber du brome en solution, mais on n'a pu isoler le pentabromure.

La formation d'un composé de brome et de bromure d'ammonium été également constatée par Thümmel (93).

Bromures diammoniacal et tétraammoniacal $HBr, 2AzH$ et $HBr, 4AzH^3$ (Troost) (94). — Ces corps se forment comme leurs analogues chlorés. Le dernier fond à + 6°, ne se solidifie qu'à — 20°, quand on le refroidit rapidement, et forme des tables rhombiques. Sa dissociation a été étudiée par Roozeboom (95). A chaque température du corps liquide, correspond une température au-dessous de laquelle sa tension devient constante pour une même température et reste telle, quelle que soit la quantité d'ammoniaque expulsée.

A cette température, le sel solide $HBr, 2AzH^3$ commence à se former et à se déposer au sein du liquide, de sorte qu'en réalité la composition de celui-ci ne varie pas. C'est le cas d'une solution saline saturée et soumise à l'évaporation.

Bromure heptaammoniacal $HBr, 7AzH^3$ (Troost) (94). — Ce bromure fond à — 20° et ne se solidifie souvent qu'à — 45°.

IODURE D'AMMONIUM $AzH^4I = 144,93$ (AzH^4 : 12,47; I : 87,53)

Préparation. — Ce composé, formé de volumes égaux d'acide iodhydrique et d'ammoniaque, se prépare par saturation directe d'acide iodhydrique avec de l'ammoniaque ou par double décomposition entre l'iodure de fer et le carbonate d'ammonium, ou entre l'iodure de potassium et le sulfate ou un autre sel d'ammonium dans des conditions spéciales (Jacobsen, Beyer) (96 à 97).

Thermoch. Unters. II-75-76; III-187. — (91) Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-23-98-1881. — (92) Roozeboom. Ber. Chem. Gesell. 14-2598-1881. — (93) Thümmel. Ar. der Pharm. (3)-26. 1124-1888; 27-270-1889. — (94) L. Troost. C. R. 92-715-1881. — (95) Roozeboom. Rec. Pays-Bas 4-361-1885. — (96) Jacobsen. Jahresb. 173-1863. — (97) Beyer. Polyt. J. Dingler

[A. HÉBERT.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Propriétés. — Sel blanc, cristallisant en cubes, déliquescent. Densité : 2,498 (Bodeker); 2,5168 à 15° (Schiff et Monsacchi) ([85 b]). Il se sublime sans décomposition à l'abri de l'air. Densité à 440° : 2,59; à 860°, 2,78 (Deville et Troost) ([86]). Sublimé en présence de l'oxygène, il dégage de l'iode; sa solution jaunit également à l'air. L'iodure d'ammonium, chauffé de 360° à 440° avec du gaz chlorhydrique, fournit une faible proportion de chlorhydrate, imputable, en partie du moins, à la dissociation de l'acide iodhydrique (Hautefeuille) ([98]); le sel n'est pas attaqué sensiblement par l'acide iodhydrique à 280° (Berthelot) ([99]). L'iodure d'ammonium absorbe l'anhydride sulfurique en donnant une masse rouge brun et un dégagement d'acide sulfureux (H. Rose).

L'iodure d'ammonium est très soluble dans l'eau et l'alcool; il se dissout à la température ordinaire dans 0 p. 60 d'eau, dans 4 p. d'alcool absolu, dans 210 p. d'éther et dans 20 p. d'alcool éthéré (Eder) ([85]).

Chaleur de formation à partir des éléments : + 49310 cal.; à partir de $AzH^3_{gaz} + HI_{gaz}$: + 43460 cal.

Chaleur de dissolution : — 3550 cal. (J. Thomsen) ([90]).

Iodure diammoniacal $HI, 2AzH^3$.

Iodure tétraammoniacal $HI, 4AzH^3$ fond à — 12°.

Iodure heptaammoniacal $HI, 7AzH^3$ fond à — 28°.

Troost ([94]) a mesuré les tensions de dissociation de ces combinaisons à différentes températures.

Biiodure d'ammonium AzH^4I^2. — Obtenu par action de l'iode sur une solution potassique de nitrate ou de carbonate d'ammonium (Guthrie) ([100]) ou par action de l'ammoniac sec sur l'iode (Seamon) ([101]), ce corps se décompose à l'air en iode et ammoniac, il est soluble dans l'alcool et l'éther. L'eau donne de l'azote, de l'iodure d'azote et une solution rougeâtre d'iode, d'acide iodhydrique et d'iodure d'ammonium.

Triiodure d'ammonium AzH^4I^3. — Il s'obtient en saturant avec de l'iode une solution concentrée d'iodure d'ammonium ou en traitant par un peu d'eau un mélange de cristaux d'iode et d'iodure. La solution est mise à cristalliser sur l'acide sulfurique (Johnson ([103]). Cristaux bruns rhombiques, isomorphes, avec les triiodures des métaux alcalins (Wheiler, Barnes et Pratt) ([104]), peu déliquescents, de densité 3,749. Ce sel peut être dissous dans l'eau, mais un excès d'eau le décompose.

— $AzH^4.Br^2I$. — Voy. Jackson et Derby ([105]).

Oxyde et hydrate d'ammonium AzH^4OH. — Cette étude est faite à l'article azote (voy. t. I).

171-467-1864. — ([98]) Hautefeuille. B. Soc. Ch. (2)-7-200-1867. — ([99]) Berthelot. B. Soc. Ch. (2)-9-179-1868. — ([100]) Guthrie. J. Chem. Soc. (2)-1-239-1863. — ([101]) Seamon. Chem. N. 44-188-1881. — ([103]) Johnson. J. Chem. Soc. 33-397-1878. — ([104]) Wheeler, Barnes et Pratt. Am. chem. J. 19-672-1897. — ([105]) Jackson et Derby. Am. chem. J. 24-15-1900.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Superoxyde d'ammonium $(AzH^4)^2O^2 + H^2O^2$. — Il peut être obtenu par un mélange de solutions éthérées d'eau oxygénée et d'ammoniac à très basse température. C'est une masse cristalline se dédoublant en hydrate d'ammonium et oxygène; il se forme un peu d'acide azoteux. On a aussi préparé les hydrates $(AzH^4)^2O^2 + H^2O^2 + H^2O$ et $(AzH^4)^2O^2 + 2H^2O^2 + 10H^2O$ (Mélikoff et Pissarjewski) [106].

HYPOCHLORITE D'AMMONIUM $ClOAzH^4$

L'acide hypochloreux ne forme pas de combinaisons stables avec l'ammoniaque, les solutions de ce sel, obtenues directement ou par double décomposition, dégagent de l'azote à froid, d'une manière continue, jusqu'à destruction totale; cette action est encore plus rapide à chaud (Balard, Soubeiran) [107]. Un mélange d'eau de chlore et d'ammoniaque possède la même odeur que l'acide hypochloreux, et agit comme un oxydant énergique; il perd ses propriétés en dégageant de l'azote (Schönbein) [107 a]. L'électrolyse d'une solution de chlorure d'ammonium donne les mêmes réactions (Cross et Bevan) [107 b].

Chlorite d'ammonium. — Le mélange d'une solution d'acide chloreux et d'ammoniaque saturée, donne un liquide qui se décompose, même à l'obscurité (Millon).

CHLORATE D'AMMONIUM $AzH^4ClO^3 = 101,53$ (AzH^4 : 17,80; Cl : 34,91; O : 47,28)

Préparations. — Ce sel s'obtient par neutralisation directe d'une solution d'acide chlorique avec de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammonium; ou par double décomposition entre les chlorates de baryum, de strontium et de calcium et le carbonate, le fluosilicate ou le bitartrate d'ammonium (Woyfor) [108]; ou entre le chlorate de potassium et le fluosilicate ou un autre sel d'ammonium convenable (Gay-Lussac, Chenevix, Wächter, Berzélius, Graham Otto). Il s'en forme aussi par l'action du chlore sur l'ammoniaque (Schönbein, Frésénius) [110].

Propriétés. — Sel blanc, cristallisable en fines aiguilles de saveur piquante, très soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'alcool absolu (Wächter, Berzélius) [111-112]. Projeté sur une plaque chaude, il détone en produisant une flamme rouge; il se décompose à 102° (Wächter) [111], souvent même spontanément avec beaucoup de violence; le même effet se produit avec les corps combustibles (Mitscherlich) [113]. Les produits de décomposition sont le chlore, l'azote, l'eau, l'acide hypoazotique et un

— [106] Mélikoff et Pissarjewski. Ber. Chem. Gesell. **30**-3144-1898; **31**-152-446; Z. anorg. Chem. **18**-89-1898. — [107] Soubeiran. An. Ch. Ph. (3)-**48**-141-1856. — [107 a] Schönbein. J. prakt. Chem. **84**-385-1861. — [107 b] Cross et Bevan. Chem. N. **61**-117-1890. — [108] Woyfor. Ph. Mag. **23**-75-1843. — [110] Frésénius. Jahresb. 157-1863. — [111] Wächter. J. prakt. Chem. **30**-321-1843. — [113] Mitscherlich. An. Ph. Chem. Pogg. **52**-85-1841. —

[*A. HÉBERT.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

peu d'oxygène et de chlorure d'ammonium (Vauquelin). La solution aqueuse se décompose pendant l'ébullition avec dégagement de chlore et d'azote.

Ce sel est employé, en raison de ses propriétés oxydantes, pour la génération du noir d'aniline sur tissu de coton (Rosensthiel, Mitscherlich) ([114-115]).

PERCHLORATE D'AMMONIUM $AzH^4ClO^4 = 117{,}55$

(Az H⁴ : 15,38 ; Cl : 30,16 ; O : 54,45)

Préparation. — On prépare ce sel directement ou par double décomposition comme le chlorate. Il se forme par l'action du perchlorate de baryum sur le sulfate d'ammonium ou du sel de sodium sur le chlorure d'ammonium (Schlœsing, Aloisi, Miolati) ([116 à 116 b]).

Propriétés. — Il cristallise en prismes transparents, appartenant au type orthorhombique, isomorphes avec le perchlorate de potassium (Mitscherlich, Roscoë) ([117-118]). Densité 1,89 (Clarke) ([119]). Soluble dans 5 parties d'eau froide, un peu soluble dans l'alcool (Serullas) ([120]). La chaleur décompose le sel en chlorure d'ammonium, chlore et oxygène (Groth) ou en chlore, oxygène et eau (Berthelot). Pendant la concentration, la solution perd de l'ammoniaque et devient acide.

La chaleur de neutralisation $ClO^4H + AzH^3$ est $+ 12\,900^{Cal}$.

La chaleur de dissolution est $- 6360^{Cal}$; la chaleur de formation à partir des éléments : $+ 79\,700^{Cal}$ et pour le système :

$$AzH^4ClO^4 = Cl + O^2 + Az + 2H^2O \text{ (gaz)},$$

il se dégage $38\,300^{Cal}$ (Berthelot) ([121]).

Hypobromite d'ammonium. — En faisant un mélange à 10 pour 100 d'ammoniaque liquide, refroidie à 0° avec du brome, on obtient en solution d'après Maumené ([122]) $AzH^2.HBr$, et d'après Kraut ([123]) de l'hypobromite et du bromure d'ammonium (?)

BROMATE D'AMMONIUM $BrO^3AzH^4 = 146{,}04$

(Az H⁴ = 12,38 ; Br = 54,75 ; O = 32,87)

Préparation. — On sature l'acide bromique en solution par de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammonium, ou l'on précipite le bromate de baryum par le carbonate ou le sulfate d'ammonium.

([114]) Rosenstiehl. B. Soc. industr. de Mulhouse 1866. — ([115]). Mitscherlich. An. Ph. Chem. Pogg. **52**-85-1841. — ([116]) Schlœsing. C. R. **73**-1269-1871. — ([116 a]) Aloisi. D. R. Patent. 103-993. — ([116 b]) Miolati. D. R. Patent. 112-682. — ([117]) Mitscherlich. An. Ph. Chem. Pogg. **25**-500-1832. — ([118]) Roscoë. An. Chem. Pharm. Lieb. **125**-319-1865; Jahresb. 147-1861. — ([119]) Clarke. Ber. Chem. Gesell. **12**-1598-1879. — ([120]) Serullas. An. Ch. Ph. (3)-**46**-304-1856. — ([121]) Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**27**-218-1882. — ([122]) Maumené. C. R. **70**-147-1870. — ([123]) Gmelin-Kraut. Handb. anorg. Ch. (1)-**2**-560-1886. — ([124]) Rammelsberg.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Propriétés. — Grains ou aiguilles cristallines solubles, de saveur piquante; il détone avec violence, en donnant de l'azote, du brome, de l'oxygène et de l'eau, sous l'influence d'une légère élévation de température ou même spontanément. Il ne peut être conservé (Rammelsberg) [124].

Hypoiodite d'ammonium. — Il se forme peut-être par le mélange d'eau iodée avec l'ammoniaque; mais la solution renferme finalement de l'iodure et de l'iodate d'ammonium.

IODATE D'AMMONIUM NEUTRE $IO^3AzH^4 = 192,95$

(AzH⁴ : 9,37 ; I : 65,75 ; O : 24,88)

Préparation. — On l'obtient par neutralisation d'une solution d'acide iodique ou de chlorure d'iode ICl par l'ammoniaque ou le carbonate d'ammonium; ou par action de l'ammoniaque sur l'eau iodée (Gmelin-Kraut) [123].

Propriétés. — Prismes du système quadratique, brillants (Marignac) [126], de densité 3,315 à 12°,5 (Clarke) [127], agissant sur la lumière polarisée, solubles dans 38,5 parties d'eau à 15° et dans 6,9 parties d'eau bouillante (Rammelsberg) [128].

Ce corps se décompose avec bruissement vers 150° avec mise en liberté d'azote, d'oxygène, d'iode et d'eau; il forme avec l'acide chlorhydrique le corps $AzH^4Cl.ICl^5$.

Ditte [129] a obtenu l'hydrate $IO^3AzH^4 + 1/2H^2O$.

Biiodate d'ammonium IO^3AzH^4, IO^3H. — On l'a préparé par mélange de quantités équivalentes des deux composants. Cristaux brillants.

Triiodate d'ammonium $IO^3AzH^4, 2IO^3H$. — Il peut être obtenu par l'action d'une molécule d'ammoniaque sur trois d'acide iodique, ou du corps précédent sur l'acide iodique, ou par mélange du sel neutre avec l'acide sulfurique (Ditte, Blomstrand) [129-130]. Prismes tricliniques.

Périodate monoammonique (Hyperiodate de métammonium) IO^4AzH^4. — On l'obtient par saturation de l'acide périodique par l'ammoniaque. Il cristallise en prismes rhombiques, peu solubles dans l'eau froide, à réaction acide et décomposables avec explosion par la chaleur en iode, azote, oxygène, ammoniaque et eau (Rammelsberg et Groth) [131]. Il donne des hydrates à 2 et à 3 H^2O (Rammelsberg et Groth, Langlois) [132-133].

An. Ph. Chem. Pogg. **52**-85-1841. — [126] Marignac. An. Min. (5)-**9**-1-1856. — [127] Clarke. Am. chem. J. (3)-**14**-281-1877. — [128] Rammelsberg. An. ph. Chem. Pogg. **44**-555-1838. — [129] Ditte. An. Ch. Ph. (6)-**21**-147-1890. — [130] Blomstrand. J. prakt. Chem. (2)-**40**-335-1889. — [131] Rammelsberg et Groth. An. Ph. Chem. Pogg. **134**-379-1868. — [132] Rammelsberg et Groth. Ber. Chem. Gesell. **3**-218-1870. — [133] Langlois. An. Ch. Ph. (3)-**34**-257-1852. — [133 a] Rammelsberg. Z. Chem. Ph. Math. 237-1868. — [134] Bineau.

[A. HÉBERT.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Périodate tétrammonique $I^2O^9(AzH^4)^4 + 3H^2O$. — On peut l'obtenir par neutralisation de l'acide par un excès d'ammoniaque. Cristaux rhomboédriques, perdant leur eau à 100° et détonant à 170° (Rammelsberg) ([133 a]).

SULFURE D'AMMONIUM $(AzH^4)^2S = 68,22$ (AzH^4 : 53,00 ; S : 47,00)

Préparation. — 1° On l'obtient à l'état solide en refroidissant à — 18° un mélange gazeux de 4 volumes d'ammoniac et de 2 volumes d'hydrogène sulfuré avec un excès d'ammoniac (Bineau) ([134]) ; 2° on l'obtient facilement, en solution aqueuse, en sursaturant par l'hydrogène sulfuré un volume connu d'ammoniaque caustique et en neutralisant le sulfhydrate de sulfure obtenu par un volume d'ammoniaque égal au premier ; 3° il se prépare aussi, par double décomposition, entre le monosulfure de baryum et le carbonate d'ammonium.

On peut purifier le monosulfure et l'obtenir incolore et exempt d'hyposulfite en agitant la solution de sulfure jaune avec du cuivre, du plomb ou de l'argent (Merz et Weith, Priwaznick) ([135-136]).

Propriétés. — A l'état solide, le sulfure d'ammonium est en cristaux incolores brillants, ayant la forme d'aiguilles ou de lames, très solubles, volatils, de saveur piquante, vénéneux. A la température ordinaire, ce sel perd la moitié de son ammoniac et se convertit en sulfhydrate de sulfure (Bineau) ([134]).

La densité de vapeur de sulfure ammonique est de 18,20 à 99°,5 (Deville et Troost) ([137]) ; ces derniers ont trouvé que le mélange $2AzH^3 + H^2S$ a lieu avec contraction ; Horstmann et Salet sont arrivés à un résultat inverse et concluent qu'il n'y a pas de combinaison ([137 a-138]).

Le sulfure solide et l'ammoniaque liquide forment à 0° le corps $(AzH^4)^2S, 4AzH^3$ (Maumené) ([138 a]).

La solution incolore, exposée à l'air, jaunit rapidement par suite de la formation d'un polysulfure qui se convertit ultérieurement en hyposulfite et en sulfate. Elle est faiblement attaquée par l'argent (Heumann) ([139]) et par le cuivre, même platiné (Merz et Weith) ([135]) ; mais elle agit sur l'oxyde de cuivre et sur le peroxyde de plomb en mettant en liberté du soufre qui forme un polysulfure d'ammonium.

La chaleur de neutralisation est pour $2AzH^{3\,diss} + H^2S^{diss}$: + 6200^{cal} (Berthelot) ([140]).

L'action d'un grand excès de gaz ammoniac, sur l'hydrogène sulfuré, donnerait, d'après Bloxam ([141]), une huile de composition $(AzH^4)^2S, 2AzH^3$.

An. Ch. Ph. (3)-**70**-261-1864. — ([135]) Merz et Weith. Z. Chem. Ph. Moth. 241-1869. — ([136]) Pri-waznick. An. Ch. Pharm. Lieb. **164**-46-1872. — ([137]) Deville et Troost. C. R. **56**-891-1863. — ([137 a]) Horstmann. An. Ch. Ph. Lieb. B. **6**-74-1868. — ([138]) G. Salet. C. R. **86**-1080-1878. — ([138 a]) Maumené. C. R. **88**-506-1879. — ([139]) Heumann. Ber. Chem. Gesell. **6**-478-1873. — ([140]) M. Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**4**-187-1875. — ([141]) Bloxam

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

SULFHYDRATE D'AMMONIUM $(AzH^4)SH = 51,15$
$(AzH^4 : 35,55 ; S : 62,68 ; H : 1,97)$

Préparation. — Ce composé se forme à l'état solide par l'union directe de volumes égaux d'acide sulfhydrique et de gaz ammoniac; à la température ordinaire, l'union se fait toujours dans ces rapports, quelle que soit la proportion des deux gaz (Bineau) [142].

Il se forme à l'état dissous en sursaturant par l'hydrogène sulfuré une solution aqueuse d'ammoniaque, à l'abri de l'air.

En refroidissant à 0°, on obtient des cristaux feuilletés.

Propriétés. — Corps solide, incolore, cristallisant en aiguilles ou en feuillets à odeur sulfhydrique et ammoniacale et à réaction alcaline (Troost [143] Bloxam) [141]. Densité : 0,884 à 56°,7 (Bineau); 0,89 (Deville et Troost). Cette substance est très volatile, même à la température ordinaire, et soluble dans l'eau et l'alcool.

La densité de vapeur du sulfhydrate d'ammoniaque est de 12,85 à 56°,5 (Deville et Troost) [137]. D'après cela, un mélange à volumes égaux d'ammoniaque et d'hydrogène sulfuré n'occasionnerait pas de contraction. Les tensions de vapeur du sulfhydrate d'ammoniaque à diverses températures ont été déterminées et ne sont pas influencées par la présence d'un gaz indifférent; mais elles diminuent en présence du gaz hydrogène sulfuré ou du gaz ammoniac proportionnellement à l'excès de l'un ou de l'autre de ces gaz (Isambert) [144].

Ce sel est complètement dissocié à l'état gazeux; du charbon, purgé de gaz, introduit dans sa vapeur, absorbe plus d'ammoniaque que d'hydrogène sulfuré, preuve que les deux gaz sont à l'état de simple mélange (Engel et Moitessier) [145]. De plus, sa chaleur de volatilisation est identique à la chaleur de formation du corps solide à partir des gaz composants (Horstmann, Isambert) [146-147].

Les solutions de sulfhydrate d'ammonium sont incolores, mais jaunissent rapidement à l'air; cette oxydation donne du sulfure d'ammonium. La solution alcoolique, dans ces conditions, forme du sulfure d'éthyle, du thiosulfate d'ammonium et du soufre (Wetherill) [148].

La chaleur de formation du sel est de + 39 700 cal. à partir des éléments; + 22 440 cal. ou + 23 000 cal. à partir des gaz composants (Thomsen, Berthelot) [149-150].

L'action, convenablement dirigée de l'ammoniaque sur le sulfhydrate d'ammoniaque, a permis de préparer les sels doubles : $(AzH^4)^2S$, $2AzH^4SH$; $(AzH^4)^2S$, $12AzH^4SH$; $(AzH^4)^2S$, $18AzH^4SH$ (Bloxam) [141].

Chem. N. **68**-97-1893. — [142] Bineau. An. Chem. Pharm. Lieb. **67**-240; **68**-435-1848. — [143] Troost. C. R. **88**-1267-1879. — [144] Isambert. C. R. **92**-919-1881. — [145] Engel et Moitessier. C. R. **88**-1201 et 1354-1879. — [146] Horstmann. C. R. **85**-229-1877. — [147] Isambert. C. R. **95**-1355-1882. — [148] Wetherill. Am. chem. J. (2)-**40**-338. — [149] Thomsen. Thermochem. Unters. **2**-75-1882. — [150] Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**4**-187-1875. —

[A. HÉBERT.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Bisulfure d'ammonium $(AzH^4)^2S^2$. — Il a été obtenu en faisant passer de la vapeur de soufre et de sel ammoniac à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge et en condensant les produits formés. Il est alors anhydre, en volumineux cristaux jaunes, déliquescents, solubles en jaune foncé dans l'eau et décomposables par les acides avec dépôt de soufre. Il est contenu à l'état hydraté et mélangé d'autres polysulfures ammoniques dans la liqueur fumante de Boyle préparée par distillation d'un mélange de une partie de chaux, une partie de sel ammoniac et une demi-partie de soufre (Gay-Lussac, Vauquelin) ([150a-150b]).

Trisulfure d'ammonium $(AzH^4)^2S^3$ (Bloxam) ([150c]).

Tétrasulfure d'ammonium $(AzH^4)^2S^4$. — Ce composé a été préparé en ajoutant du soufre à une solution de sulfure ammonique et en y faisant passer alternativement de l'ammoniac et de l'hydrogène sulfuré, afin de concentrer le liquide qui finit par se prendre en une masse cristalline. Celle-ci, redissoute dans l'eau chaude, donne par refroidissement le pentasulfure; les eaux mères, traitées alternativement par l'ammoniac et l'hydrogène sulfuré, fournissent des cristaux de tétrasulfure.

Gros prismes jaunes transparents, devenant opaques à l'air, décomposables par la chaleur, solubles dans l'eau et l'alcool; la solution aqueuse dépose du soufre; l'acide chlorhydrique dégage à l'état d'hydrogène sulfuré les trois quarts du soufre.

Chaleur de dissolution : — 8,200 cal. à 11°,5.
— formation à partir des éléments : + 79,060 cal.
— — de $2\,AzH^3$ gaz + H^2S gaz + S^3 sol. = $(AzH^4)^2S^4$ sol. : + 40,000 cal. (Fritzsche, Sabatier) ([151-152]).

Pentasulfure d'ammonium $(AzH^4)^2S^5$. — Il se forme en même temps que le composé précédent. Prismes jaunes, à quatre pans, possédant des propriétés analogues à celles du tétrasulfure.

Chaleur de dissolution : — 8,400 cal.
— formation à partir des éléments : + 79,460 cal.
— de $2\,AzH^3$ gaz + H^2S gaz + S^4 sol. = $(AzH^4)^2S^5$: + 40,200 cal. (Fritzsche, Sabatier) ([151-152]).

Heptasulfure d'ammonium $(AzH^4)^2S^7$. — Il se forme pendant la décomposition lente du pentasulfure au contact de l'air. Il se dépose si l'on redissout les cristaux de pentasulfure dans leur eau mère et qu'on laisse refroidir à l'air sous une cloche, suivant la réaction :

$$3\,(AzH^4)^2S^5 = (AzH^4)^2S + 2\,(AzH^4)^2S^7.$$

Cristaux rouge rubis, décomposables par la chaleur et par l'eau en soufre et en sulfures ammoniques moins sulfurés, solubles dans l'eau et l'alcool.

Chaleur de dissolution : — 8,600 cal.
— formation à partir des éléments : + 79,660 cal.
— — de $2\,AzH^3$ gaz + H^2S gaz + S^6 sol. = $(AzH^4)^2S^7$: + 40,600 cal. (Fritzsche ([153]), Sabatier ([152]).

([150a]) Gay-Lussac. An. Ch. Ph. **40**-302-1829. — ([150b]) Vauquelin. An. Ch. Ph. **6**-42-1817. — ([150c]) Bloxam. J. Chem. Soc. **67**-277-1895. — ([151]) Fritzsche. J. prakt. Chem. **32**-315-1844. — ([152]) Sabatier. An. Ch. Ph. (5)-**22**-75-1881. — ([153]) Fritzsche. J. prakt. Chem. **24**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

—— $(AzH^4)^4S^7 + 4H^2O$; $(AzH^4)^4S^9 + 3\,1/2\,H^2O$. — Ces sulfures ont été signalés par Bloxam ([150 e]) :

Hydrosulfites d'ammonium $(AzH^3)^2S^2O^4$ et $AzH^4HS^2O^4$. — Un mélange de ces deux corps prend naissance quand on traite une solution de bisulfite d'ammonium par l'ammoniaque et le zinc (Prudhomme) ([154]).

SULFITE D'AMMONIUM $(AzH^4)^2SO^3 = 116,22$ (AzH^4 : 31,11 ; S : 27,59 ; O : 41,30)

On le prépare par sursaturation d'une solution aqueuse et refroidie d'ammoniaque par du gaz sulfureux ; il se forme du bisulfite qu'on transforme en sel neutre par addition d'un égal volume d'ammoniaque. Prismes orthorhombiques à six pans terminés par des pyramides à six faces ; saveur fraîche, piquante et sulfureuse ; soluble dans une partie d'eau à 12° ; sublimable dans un courant d'azote ; il se décompose par la chaleur en ammoniaque et en bisulfite qui se sublime ; il absorbe l'oxygène et se convertit en sulfate (Marignac, Fourcroy et Vauquelin) ([155-156]).

Chaleur de neutralisation : SO^2 diss. $+ 2\,(AzH^4)OH$ diss. $= + 25,400$ cal.
— dissolution de $(AzH^4)^2SO^3 + H^2O = -5,360$ cal. à 8°.
— — du sel anhydre $= -1,540$ cal.
Chaleur d'hydratation : $(AzH^4)^2SO^3$ sol. $+ H^2O$ liq. $= (AzH^4)^2SO^3, H^2O$ sol. $= + 3,820$ cal.
— de formation : $S + O^3 + 4H^2 + Az^2 = (AzH^4)^2SO^3$ sol. $+ 215,440$ cal.
— — : SO^2 gaz $+ 2\,AzH^3$ gaz $+ H^2O$ gaz $= (AzH^4)^2SO^3$ sol. $+ 64,800$ cal.
Chaleur de neutralisation : $2\,AzH^3$ diss. $+ SO^3H^2$ diss. : 29,000 cal. (de Forcrand, Hartog, Berthelot) ([157-159]).

L'hydrate $(AzH^4)^2SO^3 + 1/3\,H^2O$ (de Forcrand) ([157]) dégage son eau à 130-140° dans un courant d'hydrogène ; donne des sels doubles avec le potassium et le sodium tels que $10K^2SO^3\,(AzH^4)^2SO^3 + 11H^2O$.

Sulfite d'ammonium basique $2\,(AzH^4)^2SO^3 + 2\,AzH^3 + 3H^2O$ (Muspratt, Marignac et Röhrig) ([160-161]).

Sulfite d'ammonium acide $(AzH^4)HSO^3$. — Sa préparation dépend de celle du sulfite. Sel très soluble dans l'eau et l'alcool, sublimable sans décomposition.

Hyposulfite d'ammonium $(AzH^4)^2S^2O^3$. — On le prépare par double décomposition entre le sel de calcium et le carbonate d'ammoniaque. Écailles rhomboïdales, déliquescentes, décomposables par la chaleur en soufre, ammoniaque, eau et sulfite d'ammonium.

Pyrosulfite d'ammonium $(AzH^4)^2S^2O^5$. — Il se prépare par

460-1841. — ([154]) Prudhomme. B. Soc. Mulhouse **70**-216. — ([155]) Marignac : An. Min. (5)-**12**-25-1857. — ([156]) Fourcroy et Vauquelin. An. Crell. (2)-415-1800. — ([157]) De Forcrand. C. R. **100**-244-1885 ; An. Ch. Ph. (6)-**11**-277-1887. — ([158]) Hartog. C. R. **104**-1793-1887. — ([159]) Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**4**-189-1875. — ([160]) Muspratt. Ph. Mag. (3)-**30**-414-1847. — ([161]) Röhrig. J. prakt. Chem. (2)-**37**-227-1888. — ([163]) Fock et Klüss. Ber. Chem. Gesell. **23**-3149-1890.

[*A. HÉBERT.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

évaporation dans le vide sur l'acide sulfurique d'un mélange de solutions de sulfite neutre et d'acide sulfureux (Marignac) (155); ou en saturant l'éther par un mélange d'ammoniaque et de gaz sulfureux (Muspratt) (160); ou en dirigeant de l'acide sulfureux dans une solution concentrée d'ammoniaque, refroidissant et concentrant dans le vide à froid (Fock et Klüss) (163).

Prismes monocliniques, du système rhomboédrique, très déliquescents. Sublimable dans un courant d'azote à 150° sans décomposition (Divers et Ogawa) (163 a). Ce corps perd, à l'air, la moitié de son acide sulfureux et s'oxyde en donnant du sulfate d'ammonium (Muspratt) (160). La solution aqueuse concentrée se décompose à l'air et à la lumière en soufre, sulfate et hyposulfite d'ammonium (Rochleder) (164). Il est très soluble aussi dans l'alcool. La chaleur le décompose en eau, acide sulfureux et sulfamides acides (?).

Chaleur de dissolution : — 6,280 cal.
— formation : $S^2 + O^5 + 4\,H^2 + Az^2 = (Az\,H^4)^2\,S^2\,O^5$ sol. + 300,000 cal.
— — : $2\,SO^2$ gaz + $2\,Az\,H^3$ gaz + H^2O gaz : 80,000 cal. (de Forcrand) 157.

SULFATE D'AMMONIUM $(AzH^4)^2SO^4 = 152,22$ (Az H⁴ : 27,35; S : 24,25; O : 48,40.)

Le sulfate d'ammonium se trouve dans les produits des fumerolles volcaniques en même temps que l'acide borique.

Préparation. — Il s'obtient par neutralisation directe de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammoniaque par l'acide sulfurique ou par décomposition du chlorure d'ammonium au moyen du même acide. Pour la préparation industrielle, consulter l'article *Industrie de l'Ammoniaque et des sels ammoniacaux*, p. 264.

Propriétés. — Cristaux transparents, anhydres, constitués par des prismes hexagonaux, terminés par des pyramides à six faces, appartenant au type orthorhombique et isomorphes avec le sulfate de potassium (Mitscherlich) (165). Saveur vive, piquante et amère. Densité :

1,750 (Bergemann).	1,771 (Schröder).
1,75 (Buignet).	1,7688 (Schiff).
1,76 à 1,78 (H. Kopp).	1,765 à 20°,5 (Clarke) 166
1,761 (Playfair et Joule).	

Solubilité dans l'eau, d'après Alluard (167) :

à 0°.	71,00 pour 100.	à 60°.	86,90 pour 100.
10°.	73,65 —	70°.	89,55 —
20°.	76,30 —	80°.	92,20 —
30°.	78,95 —	90°.	94,85 —
40°.	81,60 —	100°.	97,50 —
50°.	84,25 —		

— (163 a) Divers et Ogawa. J. Chem. Soc. **77**-335-1900. — (164) Rochleder. Sitz. Akad. Wien. **22**-289-1857. — (165) Mitscherlich. An. Ph. Chem. Pogg. **18**-168-1830. — (166) Clarke. Ber. Chem. Gesell. **12**-1598-1879. — (167) Alluard. C. R. **59**-500-1864. — (168) Mulder.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

La solution saturée bout à 107°,5.

D'autres auteurs ont aussi étudié la solubilité dans l'eau (Mulder, von Hauer, Michel et Kraft, Schiff) ([168 à 171]) ; dans le chlorure et le nitrate de potassium, dans les chlorures de sodium et d'ammonium (Rüdorff) ([175]), dans l'acide sulfurique.

Le sulfate d'ammonium est insoluble dans l'alcool absolu, soluble dans 500 p. d'alcool de densité 0,872; dans 217,4 p. d'alcool de densité 0,88 à 24°,5 (Anthon, Pohl) ([175-176]); il est très soluble dans l'ammoniaque (Giraud) ([177]). La réfraction moléculaire μM est 42,9 (Dumner) ([178]). Une solution aqueuse du sel à 75 pour 100 abaisse la température de 15°,2 à 6°,8 (Rüdorff) ([179]).

Les chaleurs spécifique et moléculaire du sel sont, d'après Marignac ([180]) :

Dans.	50. . . .	100. . . .	200 équiv. d'eau.
Chaleur spécifique. . . .	0,8789	0,9330	0,9633
— moléculaire. . .	907	1802	3595

Sous l'influence de la chaleur, le sulfate d'ammonium décrépite, fond à 140° et commence à se décomposer vers 280° en donnant de l'ammoniac et du bisulfate, qui se détruit à son tour en donnant de l'azote, de l'eau et du bisulfite (Marchand) ([180 a]); enfin au rouge, il dégage du soufre, de l'azote et de l'eau (Davy). Avec l'acide chlorhydrique, il se fait du chlorure et du bisulfate d'ammonium. L'action des métaux, sur ce sel, a été également étudiée (Hodgkinson et Bellairs, Smith) ([181-182]).

Chaleur de neutralisation : $(AzH^4)^2O$ diss. $+ SO^4H^2$ diss. : + 28,150 cal.
— dissolution : — 2,370 cal. (Thomsen) ([183]).

Le sulfate d'ammonium s'unit à un grand nombre de sels, notamment aux sulfates pour former des sels doubles (sulfate d'alumine, de magnésium, de fer, de manganèse, de chrome, de zinc, de nickel, de cuivre, etc.); il se combine également avec beaucoup d'oxydes métalliques.

Usages. — Le sulfate neutre d'ammonium sert dans la fabrication de l'alun ammoniacal, du chlorhydrate (d'ammonium par double décomposition par voie sèche ou humide), et comme engrais.

Sesquisulfate d'ammonium $(AzH^4)^3HSO^4$. — S'obtient par addition d'acide sulfurique à une solution du sel neutre (Mitscher-

Jahresb. 67-1866. — ([169]) von Hauer. Sitz. Akad. Wien. (2)-**53**-221-1866. — ([170]) Michel et Kraft. An. Ch. Ph. (3)-**41**-471-1854. — ([171]) Schiff. An. Chem. Pharm. Lieb. **108**-338-1858; **110**-74-1859. — ([175]) Rüdorff. Ber. Chem. Gesell. **6**-482-643-1873. — ([175]) Anthon. J. prakt. Chem. **14**-125-1838. — ([176]) Pohl. J. prakt. Chem. **56**-219-1852. — ([177]) Giraud. B. Soc. Ch. (2)-**43**-552-1885. — ([178]) Dumer. C. R. **110**-41-1890. — ([179]) Rüdorff. Ber. Chem. Gesell. **2**-68-1869. — ([180]) Marignac. Ar. Sc. ph. nat. (N. P.) **55**-115-1876. — ([180 a]) Marchand. An. Ph. Chem. Pogg. **42**-556-1837. — ([181]) Hodgkinson et Bellairs. Chem. N. **71**-280-1895. — ([182]) Smith. J. Soc. Chem. Ind. **14**-629. — ([183]) Thomsen. Thermochem. Unters. **1**-513 **3**-189-1882. — ([188]) Mitscherlich. An. Ph. Chem.

[A. HÉBERT.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

lich) [188]. Il cristallise en feuillets appartenant au système monoclinique (Marignac) [189].

SULFATE ACIDE D'AMMONIUM AzH^4HSO^4 (Bisulfate d'ammonium).

Ce sel cristallise d'une solution chaude de sulfate neutre dans l'acide sulfurique concentré (Marignac) [190] ou par évaporation de sulfate d'ammonium jusqu'à cessation du dégagement des vapeurs ammoniacales (Schweitzer) [191]. Prismes orthorhombiques, déliquescents, de saveur acide et amère, solubles dans l'alcool et dans une partie d'eau (Link) [192].

Masse cristalline grenue, de densité 1,787 d'après Schiff [187].

En chauffant fortement ce corps, on obtient les sulfates : $(AzH^4)^2H^4(SO^4)^3$ et $(AzH^4)^4H^2(SO^4)^3$.

Les chaleurs de dissolution sont les suivantes :

Pour $(AzH^4)HSO^4 + 10\,H^2O$	. . . . .	— 810 cal.
— $+ 200\,H^2O$	. . . . .	— 2,4 —
— $+ 800\,H^2O$	. . . . .	+ 550 —

La chaleur de formation doit donc être positive (Thomsen) [195].

Pyrosulfate d'ammonium $(AzH^4)^2S^2O^7$. — Il se forme en traitant le sel neutre par un excès d'anhydre sulfurique liquide. Il fond sans décomposition et se liquéfie à l'air (Schulze) [194].

Octosulfate d'ammonium $(AzH^4)^2O.8SO^3$ (Weber) [193].

Persulfate d'ammonium $(AzH^4)^2S^2O^8$. — Il peut être obtenu par électrolyse d'une solution de sulfate d'ammonium dans de l'acide sulfurique étendu de 6 à 8 volumes d'eau placée dans un vase intérieur (pôle positif), tandis que le vase extérieur renferme de l'acide sulfurique étendu (pôle négatif) ; le corps se dépose dans le vase poreux (Berthelot, Elbs) [196-197]. Cristaux monocliniques (Fock) [198] solubles dans 58 p. d'eau à 0° (Marshall) [199].

La solution de ce sel dans l'ammoniaque concentrée, chauffée avec une trace de nitrate d'argent ou de sulfate d'argent et d'acide nitrique, dégage de l'azote : $5(AzH^4)^2S^2O^8 + 8AzH^3 = 6(AzH^4)^2SO^4 + Az^2$ [200].

Chaleur de dissolution : 1 partie dans 125 parties d'eau à 10°,5 : — 9720 cal.
— 1 — 75 — 12° : — 11800 cal.
— formation : $SO^4H^2 + (AzH^4)^2SO^4 + O = (AzH^4)^2S^2O^8 + H^2O$: + 58400 cal.
— — : $2(AzH^4)HSO^4 + O$: + 37100 cal. (Berthelot) [196].

THIOSULFATE D'AMMONIUM $(AzH^4)^2S^2O^3$

Préparation. — Ce sel prend naissance par oxydation du sulfure d'am-

Pogg. **39**-196-1856. — [189] Marignac. An. Min. (5)-**12**-38-1857. — [190] Marignac. C. R. **45**-650-1857. — [191] Schweitzer. Chem. N. **36**-95-1877. — [192] Link. An. Crell. (1)-25-1796. — [193] J. Thomsen. Thermochem. Unters. **3**-95-1883. — [194] Schulze. Ber. Chem. Gesell. **17**-2707-1884. — [195] Weber. Ber. Chem. Gesell. **17**-2501-1884. — [196] Berthelot. C. R. **114**-875-1892. — [197] Elbs. J. prakt. Chem. (N. F.) **48**-185-1893. — [198] Fock. Z. Kryst. **22**-29-1894. — [199] Marshall. J. Chem. Soc. (1)-771-1889. — [200] Marshall. Proc. Soc.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

monium ou par double décomposition du thiosulfate de calcium par le carbonate d'ammonium. Il se forme pendant la préparation de la paranitraniline par action de l'hydrogène sulfuré sur une solution ammoniacale de dinitrobenzol et dans le traitement du sulfure d'ammonium par l'acide sulfureux (Rammelsberg, Arppe, Fock et Klüss) ([201] à [205]).

On l'obtient aussi pendant la combinaison du sulfate neutre avec le polysulfure d'ammonium (Spring) ([205]) ou de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque.

Propriétés. — Cristallise en aiguilles ou tables rhombiques avec une molécule d'eau, ou anhydre en prismes du système monoclinique (Wyrouboff) ([204]).

La chaleur provoque la fusion de ce corps, puis sa décomposition avec dégagement d'eau et d'ammoniaque, sublimation de thiosulfate, de sulfite et de sulfate d'ammonium. Cependant Spring n'indique aucune décomposition pendant la sublimation du sel.

Il se décompose à 150° d'après Divers et Ogawa ([205 a]); l'électrolyse de sa solution donne, à la cathode du sulfure, et à l'anode, du soufre, des acides sulfurique, sulfureux, trithionique et tétrathionique (Pierron) ([205 b]).

Dithionate d'ammonium $(AzH^4)^2S^2O^6$ (Hyposulfate d'ammonium). — On le prépare par double décomposition entre le dithionate de baryum et le sulfate d'ammonium. Cristaux filiformes, indistincts, de saveur fraîche, solubles dans 0,79 parties d'eau à 16°, insolubles dans l'alcool absolu, décomposables par la chaleur en acide sulfureux et sulfate d'ammonium.

—— $(AzH^4)^2S^2O^6, AzH^4Cl$. — Il se forme en chauffant ensemble les solutions des deux sels. Prismes rhombiques (Fock et Klüss) ([206–207]).

Trithionate d'ammonium $(AzH^4)^2S^3O^6$. — Il se produit en même temps que le thiosulfate dans l'action du sulfate d'ammonium sur le polysulfure ou le sulfure de manganèse (Much) ([208]), ou par traitement du sel de potassium par l'acide fluosilicique et l'ammoniaque. Très fusible et instable, se décompose à 150° en soufre, acide sulfureux et sulfate d'ammoniaque (Divers et Ogawa) ([205 a]).

Séléniure d'ammonium $(AzH^4)^2Se$. — Il se forme quand les deux gaz, séléniure d'hydrogène et ammoniac se combinent dans le rapport de 1 à 2, ou par l'action du séléniure d'hydrogène sur une solution ammoniacale de molybdate d'ammonium (Lenher et Smith) ([208 a]).

Edinb. **23**-163. — ([201]) Rammelsberg. An. Ph. Ch. Pogg. **56**-298-1842. — ([202]) Arppe. An. Chem. Pharm. Lieb. **96**-113-1855. — ([203]) Fock et Klüss. Ber. Chem. Gesell. **22**-3099-1889. — ([204]) Wyrouboff. B. Soc. Min. **13**-152-1890. — ([205]) Spring. Ber. Chem. Gesell. **7**-1157-1874. — ([205 a]) Divers et Ogawa. J. Chem. Soc. **77**-555-1900. — ([205 b]) Pierron. B. Soc. Ch. (2)-**21**-477-1874. — ([206]) Fock et Klüss. Ber. Chem. Gesell. **23**-556-1890. — ([207]) Fock et Klüss. Ber. Chem. Gesell. **24**-3017-1891. — ([208]) Much. Ber. Chem. Gesell. **4**-446-1871. — ([208 a]) Lenher et Smith. J. Am. Chem. Soc. **20**-277-1898. — ([209]) Bineau. An. Ch. Ph. (3)-**67**-

[*A. HÉBERT.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Masse blanche se décomposant à l'air avec dépôt de sélénium (Bineau) ([209]). Beaux cristaux durs, orthorhombiques (Lenher et Smith) ([208a]).

Chaleur de formation : H^2Se gaz + AzH^3 diss. : 15 950 cal.
— H^2Se diss. + AzH^3 diss. : 6 600 cal.
— $Se + Az^2 + H^8$: 44 480 cal. (Fabre) ([210]).

Hydrosélénure d'ammonium $(AzH^4)SeH$. — Il se produit en même temps que le corps précédent quand il existe un excès de sélénure d'hydrogène (Bineau) ([209]).

Chaleur de formation : H^2Se diss. + $(AzH^4)^2Se$ diss. : 7 000 cal.
— $Se + Az + H^5$: 28 850 cal.
— dissolution : — 4 990 cal. (Fabre) ([210]).

Sélénite d'ammonium $(AzH^4)^2SeO^3$. — On le prépare par combinaison directe ou en saturant d'ammoniaque une solution alcoolique d'acide sélénieux (Nilson) ([210a]). Aiguilles ou prismes quadrangulaires, déliquescents, décomposables par la chaleur en eau, ammoniac, azote, sélénium et quadrisélénite. Il cristallise anhydre suivant Berzélius et Muspratt; avec 1 H^2O suivant Nilson.

Bisélénite d'ammonium $(AzH^4)HSeO^3$). — Il se forme par perte d'ammoniaque subie par le sel neutre. Prismes hygroscopiques, très solubles (Berzélius).

Sesquisélénite d'ammonium $2(AzH^4)^2SeO^3.SeO^3H^2$. — On l'obtient par évaporation d'une solution d'acide sélénieux dans l'ammoniaque aqueuse. Grands prismes déliquescents.

Disélénite d'ammonium $(AzH^4)HSeO^3.H^2SeO^3$. — Il se prépare par l'action du sel acide sur l'acide sélénieux. Grands prismes déliquescents (Nilson) ([210a]).

Séléniate d'ammonium. — On l'obtient par combinaison directe de l'acide sélénique avec l'ammoniaque; gros cristaux rhombiques, de densité 2,162 (Topsoë) ([213]), décomposables par la chaleur en eau, acide sélénieux, sélénium et azote (Davy et Cameron) ([213a]).

Monofluosélériate d'ammonium $(AzH^4)^2SeO^5(OH)Fl$ (Weinland et Alfa) ([214]).

Bromosélénure d'ammonium $(AzH^4)^2SeBr^6$. — Cristaux rouges de densité 3,5266, isomères avec les composés correspondants du tellure.

Tellurure d'ammonium. — Le gaz ammoniac et l'hydrogène telluré donnent, d'après Bineau ([215]), des cristaux feuilletés blancs, se réduisant à 80° en une vapeur de densité 1,72.

229-1863. — ([210]) Fabre. C. R. **102**-705-1886. — ([210a]) Nilson. B. Soc. Ch. (2)-**21**-155-1874; (2)-**23**-262-1875. — ([213]) Topsoë. Inaug. Diss. Copenhague 1870. — ([213a]) Davy et Cameron. Ber. Chem. Gesell. **11**-1854-1878. — ([214]) Weinland et Alfa. Z. anorg. Ch. **21**-43-1899. — ([215]) Bineau.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Tellurite d'ammonium $(AzH^4)HTe^2O^5, 1^1/_2H^2O$. — Obtenu en traitant par l'acide tellureux ou le chlorure de tellure une solution aqueuse chaude de carbonate d'ammonium et en ajoutant du chlorure d'ammonium. Précipité blanc opaque; insoluble dans l'alcool (Berzélius).

—— $I^2O^5.2TeO^5(AzH^4)^2O$. — Cristaux tricliniques à $8H^2O$; ou prismes rhombiques à $6H^2O$ (Weinland et Prause) ([216]).

Tellurates d'ammonium $(AzH^4)^2TeO^4$. — Le premier de ces corps se prépare par action de l'ammoniaque caustique sur l'acide tellurique hydraté, ou par double décomposition entre le tellurate de potassium et le chlorure d'ammonium. Masse blanche, grenue, soluble dans l'eau. Ce tellurate cristallise quand on ajoute du chlorure ammonique à sa solution ammoniacale. Sa densité est de 3,024 à 24°,5 (Clarke) ([215a]).

— $(AzH^4)HTeO^4$. — Le bitellurate se précipite par l'addition de sel ammoniac à une solution saturée de bitellurate de sodium. Masse visqueuse, fusible, peu soluble dans l'eau.

— $(AzH^4)HTe^2O^7$. — Ce dernier composé s'obtient par précipitation d'une solution concentrée de quadritellurate de sodium par le chlorure d'ammonium. Flocons blancs peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, se boursouflant par la chaleur, en subissant une demi-fusion (Berzélius).

Sulfotellurure d'ammonium $3(AzH^4)^2TeS^2$. — Il s'obtient par saturation de la solution de tellurite d'ammonium par l'hydrogène sulfuré. Cristaux quadratiques jaunes dans le vide, perdant du sulfure d'ammonium à l'air.

AZOTHYDRATE D'AMMONIUM Az^3AzH^4

Pour le préparer, on sature l'ammoniaque par l'acide azothydrique.

Gros prismes brillants, fondant à 50°, inaltérables par la chaleur en présence de l'eau et par sublimation; il se volatilise lentement à la température ordinaire; donne naissance, par l'action des acides minéraux, à l'acide azothydrique; un peu soluble dans l'alcool bouillant; très explosible (Mendelejeff) ([216a]).

Chaleur de formation pour $Az^3Haq + AzH^3aq = Az^3AzH^4$: + 8 300 cal.
— pour Az^3H étendu + AzH^3 étendu : + 8 200 cal.
— $Az^4 + H^4 = Az^3AzH^4$ crist. : — 25 300 cal.
$= Az^3AzH^4$ diss. : — 52 500 cal.
— combustion pour Az^3AzH^4 crist. + $O^2 = 2Az^2 + 2H^2O$
à volume constant : + 163 800 cal.
à pression constante : + 163 300 cal.
(Bach, Berthelot et Matignon) ([216b–216c]).

An. Ch. Ph. **67**-231; **68**-458-1863. — ([215a]) Clarke. Ber. Chem. Gesell. **11**-507-1878. — ([216]) Weinland et Prause. Z. anorg. Ch. **28**-45-1901. — ([216a]) Mendelejeff. Ber. Chem. Gesell. **23**-5464-1890. — ([216b]) Bach. Z. ph. Chem. **9**-241-1893. — ([216c]) Berthelot et Matignon. C.

[A. HÉBERT.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Hypoazotite d'ammonium AzH^4AzO (?). — On l'obtient en décomposant l'hypoazotite d'argent par une solution alcoolique de sulfure d'ammonium (Jackson) [217].

— $(AzH^4)H.Az^2O^2$. — Ce composé a été obtenu en faisant agir le gaz ammoniac sec sur une solution éthérée d'acide hypoazoteux en refroidissant. Cristaux blancs, solubles dans l'eau avec réaction alcaline, fondant à 64°-65° en se décomposant (Hantzsch et Kaufmann) [218].

AZOTITE D'AMMONIUM $(AzH^4)AzO^2 = 64,12$ (AzH^4 : 28,20; Az : 21,90; O : 49,91)

Il existe dans l'atmosphère et les eaux météoriques.

Préparation. — On le prépare par double décomposition entre le nitrite de plomb ou de baryum et le sulfate d'ammonium en solution : ou entre le nitrite d'argent et le chlorure d'ammonium ; le liquide, séparé du précipité par filtration, est évaporé dans le vide (Berzélius, Berthelot) [219]. On peut encore obtenir ce sel en faisant agir le peroxyde d'azote en vapeurs sur une solution d'ammoniaque et en refroidissant ; ou en faisant arriver dans des éprouvettes à basse température, d'une part un mélange de gaz ammoniac et d'oxyde azotique, d'autre part du gaz oxygène :

$$2AzO + O + 2AzH^3 = 2Az^2 + 3H^2O$$
$$6AzO + O^3 + 6AzH^3 + 3H^2O = 6AzO^2(AzH^4)$$

ou encore en dirigeant des vapeurs nitreuses et ammoniacales carbonatées dans l'alcool et l'éther (Millon, Berzélius, Berthelot, Sorensen) [220 à 222 a].

Ce sel se forme aussi par oxydation de l'ammoniaque par l'ozone ou l'eau oxygénée (Weith) [223], par passage d'ammoniaque sur l'amiante platinée (Warren) [224], par combustion de l'hydrogène dans l'air (Zöller et Grete [225]. Il ne s'en produit pas par vaporisation de l'eau dans l'air, ni en présence de sels de potassium, de sodium, de calcium ou de magnésium, ainsi que l'avaient cru Lösicke [226], Neumann [227], ni par l'oxydation du phosphore, ainsi que l'a constaté Leeds [228].

Propriétés. — Fines aiguilles à cristallisation indistincte, se liquéfiant à l'air ; le sel sec se décompose à la température ordinaire, au contact du noir de platine, en eau, protoxyde d'azote et ammoniaque (Loew) [229]. Il détone à 60° ou par le choc (Berthelot) [222]. La solution aqueuse dégage de l'azote au-dessus de 50° (Berzélius, Corenwinder, Bohlig, John-

R. **113**-672-1891. — [217] Jackson. Chem. N. **68**-266-1893. — [218] Hantzsch et Kauffmann. An. Ch. Pharm. Lieb. **292**-317-1896. — [219] Berthelot. Ber. Chem. Gesell. **6**-1559-1873. — [220] Millon. An. Ch. Ph. (5)-**19**-255-1847. — [222] Berthelot. B. Soc. Ch. (2)-**21**-55-1874. — [222 a] Sorensen. Z. anorg. Ch. **7**-33-1894. — [223] Weith. Ber. Chem. Gesell. **7**-1745-1874. — [224] Warren. Pharm. J. **53**-798. — [225] Zöller et Grete. Ber. Chem. Gesell. **10**-2144-1877. — [226] Lösicke. Ber. Chem. Gesell. **12**-667-1879. — [227] Neumann. Chem. Centr. Bl. **1**-665-1890. — [228] Leeds. Ber. Chem. Gesell. **13**-568-1880. — [229] Löw. Ber. Chem. Gesell. **23**-3018-1889. — [230] Berzélius. An. Ph. Gilb. **40**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

son, Arndt) ([250 à 253a]). Voy. aussi Angeli et Boeris ([253b]) et Wegscheider ([253c]).

Chaleur de formation : $1/2\,Az^2O^5 + AzH^3 + 1/2\,H^2O$: + 9100 cal.
— dissolution : — 4 750 cal. (Berthelot) ([254]).

AZOTATE D'AMMONIUM $AzO^5AzH^4 = 80,12$ (AzH^4 : 22,56; Az : 17,52; O : 59,91)

Ce sel se rencontre en petite quantité dans l'air atmosphérique.

Préparation. — On l'obtient par neutralisation directe de la solution ammoniacale ou du carbonate d'ammoniaque par l'acide nitrique ou par double décomposition entre le nitrate de potasse et le sulfate d'ammoniaque. Pour la préparation industrielle, voyez l'article sur l'Industrie de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux, p. 259.

L'azotate d'ammonium se forme aussi toutes les fois que l'hydrogène naissant est en contact avec l'acide azotique.

Propriétés. — Ce sel cristallise anhydre, en prismes à 6 pans terminés par des pyramides à 6 faces, appartenant au type orthorhombique et isomorphe avec le sel de potassium. Il est sublimable au-dessous de 200° en beaux cristaux brillants (Berthelot) ([255]) ; fond à 152° (Berthelot) ([255]), à 159° (Veley) ([256]).

Densité : 1,701 (Schiff).	Densité : 1,723 (Buignet).
— 1,707 (Kopp).	1,684 à 1,791 (Schröder).

Il a une saveur piquante ; il se dissout dans 0 p. 502 d'eau à 18° (Karsten), dans 0 p. 54 à 10° (Harris) ([257]) ; à chaud il se dissout presque en toute proportion. Une solution bouillant à 164° contient 47 p. 8 de sel pour 52 p. 2 d'eau.

Les densités des solutions sont, à 15°.

à 10 pour 100. . . .	1,0425	à 50 pour 100. . . .	1,2300
20 —	1,0860	60 —	1,2855
30 —	1,1310	Solution saturée. . . .	1,305
40 —	1,1790	(Gerlach) ([258]).	

Il est soluble dans 2 p. 29 d'alcool à 66,8 pour 100 à 25° et dans 1 p. 1 à l'ébullition (Pohl, Weigel, Schiff et Monsacchi ([259-259a])). Il se dissout dans l'alcool méthylique avec contraction et dans les solutions de chlorure d'ammonium, de nitrate de sodium (Rüdorff) ([260]), de nitrate de potassium, de sulfate et de chlorure de sodium (Muller) ([261]).

L'azotate d'ammonium absorbe le gaz ammoniac et se liquéfie ; la composition du produit obtenu varie avec la température. A — 10°, il se forme $AzO^5AzH^4 + 2\,AzH^3$ de densité 1,05 ; chauffé à 28°,5 ou exposé à l'air, ce composé perd AzH^3 et le corps restant $AzO^5AzH^4 + AzH^3$ se dé-

206 1812. — ([251]) Corenwinder. An. Ch. Ph. (5)-**26**-296-1849. — ([252]) Bohlig. An. Chem. Pharm. Lieb. **125**-25-1863. — ([253]) Johnson. Chem. N. **48**-245-1883. — ([253a]) Arndt. Z. ph. Chem. **39**-64-1901. — ([253b]) Angeli et Bœris. Gazz. Ch. ital. **22**-II-549-1892. — ([253c]) Wegscheider. Z. ph. Chem. **36**-543-1901. — ([254]) Berthelot. Ber. Chem. Gesell. **7**-125-1874. — ([255]) Berthelot. C. R. **82**-952-1876. — ([256]) Veley. J. Chem. Soc. 45-370-1885. — ([257]) Harris. C. R, **24**-816-1847. — ([258]) Gerlach. Chem. Centr. Bl. 788-1886. — ([259]) Pohl. An. Ph. Chem. Wied, **6**-599-1879. — ([259a]) Schiff et Monsacchi. Z. ph. Chem. **21**-277-1896. — ([260]) Rüdorff. Ber. Chem. Gesell. **6**-482-1873. — ([261]) Muller. Z. ph. Chem. **31**-354-1899. — ([262]) Raoult.

[*A. HÉBERT.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

pose en cristaux qui se décomposent peu à peu ; la dissociation est complète à 80°. L'azotate d'ammonium est plus soluble dans l'ammoniaque aqueuse que dans l'eau pure (Raoult, Divers, Troost, Franklin et Kraus) ([242 à 243a]).

Réfraction moléculaire $\mu M = 18,8$ (Doumer) ([244]). L'azotate d'ammonium produit, en se dissolvant, un froid considérable ; une solution, à parties égales, abaisse la température de + 10° à — 15° (Rüdorff) ([243]).

Pour l'abaissement des points de congélation des solutions de ce sel, voyez Raoult et Tollinger ([246-247]).

Chauffé aux environs de 200°, l'azotate d'ammonium se décompose en protoxyde d'azote et eau ; chauffé sans ménagement, il donne, en outre, de l'ammoniaque, du bioxyde d'azote et de l'acide hypoazotique (Berthelot, Veley) ([255-256]). Avec la mousse de platine, la décomposition a lieu à 160° et donne de l'azote, de l'eau et de l'acide azotique (Reiset et Millon, Berzélius) ([253-254]). A 150°, en présence d'un excès d'acide sulfurique, le sel se décompose surtout en eau et protoxyde d'azote (Pelouze) ([255]). Projeté dans un creuset chauffé au rouge, il se décompose avec incandescence et production d'une flamme jaune : de là son ancien nom de *nitrum flammans*.

Les produits de la décomposition sont, du reste, différents suivant la vitesse d'échauffement et la température (Berthelot) ([256]). La présence du gaz ammoniac retarde la décomposition de l'azotate d'ammonium et peut même complètement l'arrêter à une température supérieure de 50 à 60° à celle où elle se produit normalement (Veley) ([257]).

Par la décomposition par l'électrolyse ou par l'élément zinc cuivre, le sel en solution est entièrement converti à froid en ammoniaque ; à chaud il se dégage du bioxyde d'azote (Gladstone et Tribe, Gatehouse) ([258-259]).

Fondu, le nitrate d'ammoniaque brûle la plupart des corps oxydables et les matières organiques (Marchand, Emmet) ([260-261]).

Chaleur spécifique 0429 (Tollinger) ([247]) ; pour une solution de $Az\,H^4\,Az\,O^3 + 100\,H^2\,O$: 0,962 (Thomsen) ([262]) ; 0,956 (Winkelmann) ([265]) ; 0,9595 (Tollinger) ([247])

pour une solution de $2\,Az\,H^4\,Az\,O^3$: dans $50\,H^2\,O$ dans $100\,H^2\,O$ dans $200\,H^2\,O$

Chaleur moléculaire.	0,8797 932	0,9295 1821	0,9610 } entre 20° 3614 } et 52°. (Marignac) ([264]).

Chaleur latente : 2816 cal. à 0° (Tollinger) ([247]).

— de neutralisation $(Az\,H^4)^2\,O$ diss. + $2\,Az\,O^3\,H$ diss. : + 24640 cal.

— dissolution : — 6320 cal.

— décomposition $Az^2\,O + 2\,H^2\,O$ + 46000 cal. (Berthelot ([265]), Thomsen ([266]), Tollinger ([247]).

C. R. **76**-1261-1873. — ([243]) Divers. C. R. **77**-788-1873. — ([243a]) Franklin et Kraus. Am. Chem. J. **20**-856-1898. — ([244]) Doumer. C. R. **110**-41-1890. — ([245]) Rüdorff. Ber. Chem. Gesell. **2**-68-1869. — ([246]) Raoult. C. R. **98**-510-1884. — ([255]) Reiset et Millon. C. R. **16**-1190-1843. — ([255]) Pelouze. An. Ch. Ph. (3)-**2**-47-1841. — ([256]) Berthelot. An. Ch. Ph. (4)-**18**-152-1869. — ([257]) Veley. J. Chem. Soc. **43**-370-1883. — ([258]) Gladstone et Tribe. Ber. Chem. Gesell. **11**-722-1878. — ([259]) Gatehouse. Chem. N. **35**-118-1877. — ([260]) Marchand. J. prakt. Chem. **13**-442-1838. — ([261]) Emmet. Am. chem. J. **18**-255-1896. — ([262]) Thomsen. An. Ch. Pharm. Pogg. **142**-337-1871. — ([265]) Winkelmann. An. Ch. Pharm. Pogg. **149**-1-1875. — ([264]) Marignac. Ar. Sc. ph. Nat. **55**-113-1876. — ([265]) Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**4**-189-1875 ; C. R. **82**-952-1876. — ([266]) Thomsen. Thermochem. Unters. **I**-321 ; **3**-97-1885.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

USAGES. — L'azotate d'ammonium sert comme moyen frigorifique, comme oxydant, pour la préparation du protoxyde d'azote et pour la fabrication des *poudres de sûreté* qui détonent sans produire l'inflammation du grisou.

Azotates d'ammonium ammoniacaux. $AzH^4AzO^3 + 2AzH^3$. — $2AzH^4AzO^3 + 5AzH^3$ (Troost) ([266 a]). — $AzH^4AzO^3 + AzH^3$. (Voy. ci-dessus Divers, Raoult, Kuriloff) ([266 b à 266 d]). Les combinaisons de Troost attaquent certains métaux à la température ordinaire, mais laissent intacts le cuivre et l'étain (Arth) ([266 e]).

Azotate acide d'ammonium $AzH^4AzO^3, 2AzO^3H$. — On l'a obtenu par cristallisation de l'azotate dans l'acide azotique. Prismes allongés, fusibles à 18°, se décomposant à 20° avec un léger dégagement gazeux. Un contact prolongé à 18° avec l'azotate neutre donne l'azotate monoacide AzH^4AzO^3, AzO^3H en petites aiguilles fusibles à 9° (Ditte) ([267]).

Imidosulfonate de diammonium $AzH(SO^3AzH^4)^2$. — Préparé par double décomposition entre un sel d'ammonium et un sel de baryum, un sel basique de plomb ou un sel d'argent, ce composé bout à 357° en se décomposant partiellement ; il forme un sel double avec le nitrate de sodium.

Imidosulfonate de triammonium $AzH^4Az(SO^3AzH^4)^2 + H^2O$. — On l'obtient par action de l'ammoniaque sur une solution très concentrée d'imidosulfonate disodique ; chauffé à l'air à 130°, il perd une molécule d'ammoniaque et donne le sel précédent.

Amidosulfite d'ammonium $AzH^2.SO^2AzH^4$. — On l'a obtenu par action de l'acide sulfureux sur une solution éthérée d'ammoniaque. Il donne, par sa décomposition, un acide $H^4Az^2S^2O^3$ (Divers et Ogawa) ([268]).

Imidosulfite d'ammonium $(AzH^4SO^2)^2AzH$. — Ce composé est obtenu par décomposition du corps précédent dans un courant d'hydrogène ou d'azote au-dessus de 55° et traitement du résidu par l'alcool à 90° ; prismes brillants, dégageant de l'ammoniac. Il se forme aussi le composé $4AzH^3.5SO^2$ (Divers et Ogawa) ([269]).

Hydroxyamidosulfonate d'ammonium $AzH(OH)SO^3H.AzH^3$. — Obtenu en transformant le sel de potassium en sel de baryum qu'on décompose par le sulfate d'ammoniaque, ce composé constitue une masse cristalline, décomposable, isomère avec l'hydroxylaminamido-sulfonate $AzH^2SO^3HAzH^3O$ et avec l'hydrazinosulfate $AzH^2H^4.H^2SO^4$ (Sabanejeff) ([270]) ; décomposable par le sulfate de cuivre (Divers et Haga) ([271]).

— ([266 a]) TROOST. C. R. **94**-789-1882. — ([266 b]) C. R. **101**-847-1885 ; Z. ph. Chem. **26**-450-1898. — ([266 a]) RAOULT. C. R. **76**-1261-1875 ; **94**-1117-1882. — ([266 d]) KURILOFF. Z. ph. Chem. **25**-107-1898. — ([266 e]) ARTH. C. R. **100**-1588-1885. — ([267]) DITTE. C. R. **89**-576 et 641-1879. — ([268]) DIVERS et OGAWA. J. Chem. Soc. **77**-527-1900. — ([269]) DIVERS et OGAWA. J. Chem. Soc. **79**-1099-1901. — ([270]) SABANEJEFF. Z. anorg. Ch. **17**-480. — ([271]) DIVERS et HAGA. J. Chem. Soc. **77**-978-1900. — ([272]) DIVERS et HAGA.

[*A. HÉBERT.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Nitrilosulfate d'ammonium $Az(SO^3AzH^4)^3 + 2H^2O$ (Divers et Haga)([272]). Sur ces composés, voir aussi Divers([273]).

Hypophosphite d'ammonium acide $(AzH^4)H^2PO^2$. — Il s'obtient directement ou par double décomposition entre le sel de baryum et le sulfate d'ammonium; le liquide filtré est évaporé à sec et repris par l'alcool; feuillets blancs, opaques, hexagonaux, fondant à 200° sans perte d'eau et dégageant à 240° de l'eau et du phosphure d'hydrogène PH^3. Il dégage de l'ammoniac d'après Rose. Très soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu. Décomposable par la chaleur en laissant de l'acide hypophosphoreux (Dulong, Würtz, Rose)([274–275]).

Phosphite d'ammonium neutre $(AzH^4)^2HPO^3$. — On le prépare en saturant l'acide phosphoreux par l'ammoniaque et en concentrant. Gros prismes quadrilatères terminés par un sommet octaédrique qui dégagent dans le vide de l'ammoniac et perdent par la chaleur, de l'eau et de l'ammoniac et laissent un résidu d'acide phosphoreux; très solubles et déliquescents (Fourcroy et Vauquelin, Rose)([276]).

Phosphite d'ammonium acide $(AzH^4)H^2PO^3$. — Ce sel s'obtient, soit en faisant cristalliser une solution concentrée, préparée en saturant des quantités convenables d'acide phosphoreux et d'ammoniaque, en se servant de l'orangé de méthyle, comme indicateur, soit en maintenant le corps précédent dans le vide sec, pendant plusieurs jours.

Ce sel déliquescent cristallise sans eau en beaux prismes clinorhombiques, fondant à 123° en dégageant un peu d'ammoniac; il perd la moitié de son ammoniac à 145° et se décompose plus haut en donnant de l'hydrogène phosphoré et de l'acide phosphorique (Amat)([277]).

Inversement, ce corps fixe de l'ammoniac à 80°-100° en donnant le sel précédent.

Il est isomère avec l'hydroxylaminhypophosphite (Sabanejeff)([278]).

Sous-phosphate monoammonique $(AzH^4)H^5P^2O^6$. — Il s'obtient par cristallisation de la solution du sel de diammonium additionnée de la quantité d'acide nécessaire, par évaporation au bain-marie. Il est très soluble dans l'eau (Salzer)([279]).

Sous-phosphate diammonique $(AzH^4)^2H^2P^2O^6$. — Il a été préparé en chauffant la solution du sel tétrammonique jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniac, ou par décomposition du sel de baryum par le sulfate d'ammonium. Aiguilles solubles dans 214 parties d'eau

J. Chem. Soc. **79**-1095-1901. — ([273]) Divers. Proc. Chem. Soc. **16**-104-1900. — ([274]) Würtz. An. Ch. Ph. (3)-**7**-195-1845. — ([275]) Rose. An. Ch. Chem. Pogg. **12**-85-1878. — ([276]) Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **9**-28-1827. — ([277]) Amat, C. R. **105**-809-1887; An. Ch. Ph. (6)-**24**-506-1891. — ([278]) Sabanejeff. Ber. Chem. Gesell. **30**-285-1897. — ([279]) Salzer. An. Chem. Pharm.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

froide et dans 4 parties d'eau chaude (Salzer)[279]; fusibles à 170°. Ce sel est isomère avec l'hydrazinephosphite acide (Sabanejeff)[280].

Sous-phosphate tétrammonique $(AzH^4)^4P^2O^6 + H^2O$. — On l'a préparé par voie directe. Il se présente en cristaux quadratiques, solubles dans l'eau avec réaction alcaline; la solution perd de l'ammoniaque par évaporation; ce sel fond avec dégagement d'ammoniaque et d'hydrogène spontanément inflammable.

ORTHOPHOSPHATE D'AMMONIUM NEUTRE $(AzH^4)^3PO^4 + 5H^2O$

(AzH^4 : 26,68; P : 15,25; O : 31,48; H^2O : 26,59)

On l'obtient en ajoutant de l'ammoniaque au sel diammonique. Industriellement, on traite les phosphates minéraux riches, pulvérisés, par l'acide sulfurique faible; la liqueur acide est traitée par le carbonate de baryum, concentrée et neutralisée par l'ammoniaque; la dissolution, séparée et mélangée encore d'ammoniaque, dépose le phosphate tribasique (Lamy)[281]. Masse cristalline blanche, perdant une partie de son ammoniaque à l'air ou à la dessiccation (Kraut)[282].

Le sel à $5H^2O$ s'obtient par évaporation de la solution et refroidissement dans une atmosphère d'ammoniac (Sestini)[283]. Il sert dans l'industrie sucrière pour la neutralisation des jus sucrés.

ORTHOPHOSPHATE DIAMMONIQUE $(AzH^4)^2HPO^4$

Ce phosphate est contenu dans le guano (Herapath)[284].

On le prépare en neutralisant l'acide phosphorique hydraté par l'ammoniaque ou le carbonate d'ammonium; ou par précipitation par un excès d'ammoniaque ou de carbonate d'une solution de phosphate acide de chaux, filtration et concentration, en ajoutant de l'ammoniaque pour remplacer celle qui s'est dégagée pendant l'évaporation. Prismes à quatre pans clinorhombiques (Mitscherlich, Rammelsberg, Brooke)[285-286-287].

Sa saveur est fraîche et piquante, sa réaction alcaline.

Densité : 1,619 (Schiff)[288]; 1,678 (Buignet)[289]. Réfraction moléculaire $\mu M = 45,1$ (Douner)[290]. Il est soluble dans 4 parties d'eau froide, plus soluble à chaud, insoluble dans l'alcool. Les solutions perdent de l'ammoniaque pendant la concentration et deviennent acides. Les cristaux s'effleurissent à l'air en perdant de l'ammoniaque; ils fondent par la chaleur et se décomposent, en donnant un résidu d'acide métaphosphorique (v. Knorre)[291].

Lieb. **194**-52-1878; **211**-50-1882. — [280] Sabanejeff. Z. anorg. Ch. **17**-480-1898. — [281] Lamy. B. Soc. Ch. (2)-**21**-551-1874. — [282] Kraut. Chem. Centr. Bl. 894-1855. — [283] Sestini. Gazzet. ch. Ital. **9**-298-1879. — [284] Herapath. J. Chem. Soc. **2**-70-1849. — [285] Mitscherlich. An. Ch. Ph. **19**-385-1822. — [286] Rammelsberg. Ber. Chem. Gesell. **3**-278-1870. — [287] Brooke. An. of Phil. **22**-285-1843. — [288] Schiff. An. Chem. Pharm. Lieb. **112**-88-1859. — [289] Buignet. Jahresb. 15-1861. — [290] Douner. C. R. **110**-41-1890. — [291] von Knorre. Z. anorg. Ch. **24**-369-1900. — [292] Mitscherlich. An. Ch. Ph. **19**-375-

[A. HÉBERT.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ORTHOPHOSPHATE MONOAMMONIQUE $(AzH^4)H^2PO^4$

Pour le préparer on sature l'ammoniaque caustique par l'acide phosphorique jusqu'à réaction acide et jusqu'à ce que le liquide ne précipite plus par les sels de baryum. Il se forme pendant l'évaporation un peu de sel diammonique. Gros prismes quadratiques ou octaédriques (Mitscherlich) (292), isomorphes avec le sel de potassium.

Densité : 1,758 (Mitscherlich) (292); 1,805 à 19° (Krickmeyer) (293). Ce sel est soluble dans 5 parties d'eau, plus soluble à chaud. La chaleur le réduit à l'état d'acide métaphosphorique.

Chaleur de neutralisation :

PO^4H^3 diss.	+ 1/2 AzH^3 diss.	+ 6 710	cal. à 17°
—	+ 1 —	+ 13 460	—
—	+ 1 1/2 —	+ 20 320	—
—	+ 2 —	+ 23 140	—
—	+ 3 —	+ 23 350	—
—	+ 6 —	+ 23 700	—

(Berthelot et Louguinine) (294).

Phosphoïodate d'ammonium $4(AzH^4)^2O, P^2O^5, 18I^2O^5 + 12H^2O$. — Ce sel est analogue au sel de potassium. Prismes (Chrétien).

Pyrophosphate d'ammonium neutre $(AzH^4)^4P^2O^7$. — Il peut être obtenu par neutralisation directe de l'acide pyrophosphorique par l'ammoniaque. Il se présente en cristaux feuilletés à réaction alcaline, solubles dans l'eau; pendant la concentration, le sel se convertit en phosphate ordinaire (Schwarzenberg) (295).

Pyrophosphate d'ammonium acide $(AzH^4)^2H^2P^2O^7$. — Il se forme en traitant la solution acétique du sel précédent par l'alcool; il est soluble dans l'eau en donnant une solution acide (Schwarzenberg) (295).

Métaphosphate d'ammonium. — Il a été indiqué par Knorre (291).

Dimétaphosphate d'ammonium $(AzH^4)^2P^2O^6$. — Préparé par décomposition du dimétaphosphate de cuivre par l'ammoniaque et le sulfure d'ammonium, ce sel se présente en cristaux du système monoclinique, solubles dans 1 p. 15 d'eau; la chaleur, de 200 à 250°, donne une masse acide de monométaphosphate AzH^4PO^3, soluble dans l'eau (Fleetmann, Tammann, Graham) (296-298). Il est isomère avec l'hydrazine-subphosphate (280).

Trimétaphosphate d'ammonium. — Ce sel a été signalé par Knorre (291).

1900. — (293) Krickmeyer. Z. ph. Chem. **21**-53-1896. — (294) Berthelot et Louguinine. C. R. **81**-1011-1875. — (295) Schwarzenberg. An. Chem. Pharm. Lieb. **65**-137-141-1848. — (296) Fleitmann. An. Ph. Chem. Pogg. **78**-253-338-1849. — (297) Tammann. J. prakt. Chem. (2)-**45**-417-1892. — (298) Graham. An. Pharm. Chem. Lieb. **29**-19-1839. — (300) Fleit-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Pentamétaphosphate d'ammonium $(AzH^4)^5(PO^3)^5$. — C'est une masse ayant l'aspect de la gomme.

Décamétaphosphate d'ammonium $(AzH^4)^{10}(PO^3)^{10}$. — Les sels de strontium, de manganèse, de plomb, d'argent, peuvent subir des substitutions partielles de radicaux AzH^4. Le sel d'ammonium prend naissance dans la solution par action de l'hydrate ou du chlorure de potassium (voir Dammer) (299).

β-Métaphosphate d'ammonium. — Il prend naissance dans la neutralisation de l'anhydride phosphorique fondu par le carbonate d'ammonium; il se transforme en orthophosphate (Tammann).

Métaphosphate de potassium et d'ammonium. — Il se forme en mélangeant les solutions des composants $(AzH^4)^5K^2(PO^3)^7$ et $AzH^4K^5(PO^3)^4 + H^2O$. Il fond à 150° dans son eau de cristallisation (Fleittmann) (300).

Tellurediphosphate d'ammonium $2(AzH^4)^2O$, TeO^3, P^2O^5, $4H^2O$. — Ce composé se présente en tables tricliniques solubles dans l'eau, à réaction alcaline (Weinland et Prause) (301).

Telluretriphosphate d'ammonium $4(AzH^4)^2O$, $2TeO^3$, $3P^2O^5$, $11H^2O$. — Il cristallise en prismes ou tables monocliniques; la solution a une réaction acide (Weinland et Prause) (301).

Amidophosphate d'ammonium acide $PO(OH)(OAzH^4)AzH^2$. — Poudre cristalline, décomposable à 120° (Stokes) (302) isomère avec l'hydrazine-phosphite $Az^2H^4H^3PO^3$ (Sabanejeff) (280).

Pyrophosphoretriaminate d'ammonium $P^2O^3(AzH^2)^3OAzH^4$.

Pyrophosphorenitrilate d'ammonium $P^2O^3AzOAzH^4$. — Il se forme par neutralisation de l'acide par l'ammoniaque.

Trimétaphosphinate d'ammonium $(AzH^4)^3H^3P^3Az^3O^6 + H^2O$. — On l'obtient par neutralisation directe ou par double décomposition avec les sels de baryum ou d'argent. Il cristallise dans l'alcool en écailles (303).

Tétramétaphosphinate d'ammonium $(AzH^4)^4H^4P^4Az^4O^8$. — Il se forme par neutralisation directe. Il cristallise dans l'alcool en prismes solubles dans l'eau (Stokes) (303).

Tétramétaphosphinate d'ammonium acide $(AzH^4)^2H^6P^4Az^4O^8$. — Il a été obtenu par dissolution du sel précédent dans l'acide acétique (Stokes) (303).

Thiophosphites d'ammonium P^2O^5, $2(AzH^4)^2S$, $3H^2S$ ou

(299) Ann. Ph. Chem. Pogg. **78**-544-1849. — (300) Weinland et Prause. Z. anorg. Ch. **28**-45-1901. — (302) Stokes. Am. Chem. J. **15**-198-1893. — (303) Stokes. — Am. Chem. J.

[A. HÉBERT.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

P^2OS^2, $2(AzH^4)^2O$, $3H^2S$ et P^2O^5, $2(AzH^4)^2S$, $2H^2O$ ou P^2OS^2, $2(AzH^4)^2O$, $2H^2O$. — Ces deux sels s'obtiennent par dissolution du trisulfure de phosphore dans l'ammoniaque (Lemoine) (304).

— P^2OS^2, $2(AzH^4)^2O$, $3H^2O$ et P^2O^2S, $2(AzH^4)^2O$, $6H^2O$. — Ces deux sels existent dans les eaux mères obtenues en traitant une solution de trisulfure de phosphore par un excès d'ammoniaque (Lemoine) (304).

Thioorthophosphates d'ammonium $(AzH^4)^3PO^3S$. — On l'a obtenu par décomposition du thiochlorure de phosphore $PSCl^3$ par l'ammoniaque (Würtz) (305).

— $(AzH^4)^3PO^2S^2 + 2H^2O$. — Il cristallise de la solution du pentasulfure de phosphore dans l'ammoniaque : aiguilles altérables à l'air.

Tellurdiphosphate d'ammonium $P^2O^5, TeO^3, 2(AzH^4)O.4H^2O$. — On l'a obtenu par action de l'acide phosphorique sur le tellurate d'ammonium en cristaux tricliniques, solubles dans l'eau.

Tellurtriphosphate d'ammonium $3P^2O^5, 2TeO^3, 4(AzH^4)^2O, 11H^2O$. — Il a été obtenu par addition d'ammoniaque au corps précédent en prismes ou tables (Weinland et Prause) (301).

Arsénite d'ammonium AzH^4AsO^2 (Pasteur) (306) ou $AzH^4As^2O^5$ (Stein) (307). — Ce sel se prépare en versant une solution concentrée d'ammoniaque sur de l'acide arsénieux. Il forme une masse dure, composée de tables hexagonales microscopiques appartenant au type orthorhombique. Ce sel n'est stable qu'en présence de l'ammoniaque (306–308).

Orthoarsénite d'ammonium $(AzH^4)^3AsO^3$. — Il s'obtient par digestion d'acide arsénieux dans l'ammoniaque alcoolique. Il forme une masse jaune (Stavenhagen) (309).

Arséniate triammonique $(AzH^4)^3AsO^4$. — Préparé par sursaturation d'acide arsénique par l'ammoniaque aqueuse, c'est une poudre difficilement soluble, décomposable par la chaleur en sel diammonique.

Arséniate diammonique $(AzH^4)^2H, AsO^4$. — On l'obtient par addition d'ammoniaque à une solution saturée d'acide jusqu'à commencement de précipité; le liquide est abandonné à l'évaporation spontanée. Il se présente en prismes quadratiques, s'effleurissant à l'air en perdant la moitié de leur ammoniac; ils ont une réaction alcaline, sont décomposables par la chaleur en arsenic, azote, eau et ammoniac.

Arséniate monoammonique $(AzH^4)H^2AsO^4$. — On le prépare

18-629-780-1896. — (304) Lemoine. C. R. **93**-489-1881; **98**-45-1884. — (305) Würtz. An. Ch. Ph. (3)-**20**-472-1847. — (306) Pasteur. An. Chem. Pharm. Lieb. **68**-508-1848. — (307) Stein. An. Ch. Pharm. Lieb. **74**-218-1850. — (308) De Luynes. J. prakt. Ch. **72**-180-1857. — (309) Stavenhagen. J. prakt. Ch. **51**-1-1850. — (311) Rüdorff. Ber. Chem. Gesell.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

par saturation incomplète de l'acide arsénique. On obtient ainsi des cristaux octaédriques à base carrée, déliquescents, très solubles, à réaction acide, décomposables par la chaleur comme le corps précédent (Mitscherlick, Salkowsky, Uelsmann).

—— $AzH^4Cl + As^2O^5$. — Voir Rüdorff [511].

—— $AsOCl, 2AzH^4Cl$. — Il s'obtient par action du corps $AsOCl$ sur le chlorure d'ammonium. Aiguilles blanches (Würtz) [512].

—— $AsCl^5, 5AzH^4Cl$. — Il se forme par combinaison directe [513].

—— $AzH^4Br, 2AsO^5$. — Ce composé est stable à 200°.

—— AzH^4I, As^2O^5. — Il se présente en cristaux hexagonaux, difficilement solubles dans l'eau, non décomposables à 180°.

Pyrosulfarsénite d'ammonium $(AzH^4)^4As^2S^5$. — On l'a préparé par dissolution du trisulfure d'arsenic dans le sulfure d'ammonium. Il forme des cristaux blancs (Nilson) [515].

—— $(AzH^4)^2S, 3As^2S^5 + 4H^2O$. — Précipité rouge.

—— $(AzH^4)^3AsS^3$. — On l'a obtenu par action du sulfhydrate d'ammonium sur le trisulfure d'arsenic. Cristaux souples blancs.

Hyposulfarsénite d'ammonium $(AzH^4)^2As^2S^5$. — Ce sel cristallise de la solution du sulfarsénite en croûtes foncées amorphes, qui par la chaleur donnent de l'ammoniac et abandonnent du réalgar.

Sulfarséniates d'ammonium $(AzH^4)^4As^2S^7$. — On l'obtient par dissolution du pentasulfure d'arsenic dans le sulfure d'ammonium.

$(AzH^4)^3AsS^4$. — Il a été préparé par précipitation de la solution précédente par l'alcool en cristaux prismatiques.

Métasulfarsénite d'ammonium AzH^4AsS^3. — Ce sel reste dans les eaux mères du corps précédent.

—— $5(AzH^4)^2S, 3As^2S^5$. — Ce composé a été préparé par évaporation dans le vide de la solution des deux composants (Nilson) [517].

Monosulfoxyarséniate triammonique $(AzH^4)^3AsO^3S + 3H^2O$. — Il se forme pendant la réaction du pentasulfure d'arsenic sur l'ammoniaque (Le Roy Mac Cay) [518]. On l'obtient en chauffant au bain-marie une solution d'arsénite d'ammonium avec du soufre et en faisant des précipitations fractionnées par l'alcool. Cristaux feuilletés ou en aiguilles qui perdent de l'ammoniac à l'air et se transforment en sel primaire (Weinland et Rumpf) [519].

19-2677-1886. — [515] Wallace. Ph. Mag. (4)-**16**-358-1858. — [516] Nilson. J. prakt. Ch. (2)-**14**-41-1876. — [517] Nilson. J. prakt. Ch. (2)-**14**-160-1876. — [518] Le Roy Mac Cay. Chem. Zeit. **15**-476-1891; Ber. Chem. Gesell. **34**-2166-1901. — [519] Weinland et Rumpf.

[*A. HÉBERT.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Monosulfoxyarséniate d'ammonium AzH^4HAsO^3S. — On l'extrait des eaux mères du sel tertiaire (Mac Cay)[318].

Tellurdiarséniate d'ammonium $2(AzH^4)^2O.TeO^3.As^2O^5 + 4H^2O$. — Ce composé donne des cristaux tricliniques isomorphes avec le phosphate analogue.

Tellurtriarséniate d'ammonium $4(AzH^4)^2O.2TeO^3.3As^2O^5 + 11H^2O$. — Ce corps est isomorphe avec le phosphate analogue (Weinland et Prause)[320].

Fluorures d'ammonium et d'antimoine. — On prépare ces composés par l'action de l'acide antimonieux Sb^2O^3 sur l'acide fluorhydrique et le fluorure d'ammonium (Flückiger)[325] ou par l'action de l'oxyde Sb^2O^3 sur la solution de fluorure d'ammonium (v. Helmolt)[326].

— $SbF^3,2AzH^4F$. — Tables ou prismes rhombiques, la solution attaque le verre, précipite par l'alcool et l'éther.

— $8SbF^3,2AzH^4F$. — (v. Rad)[327].

La combinaison directe donne les composés :

— SbF^5,AzH^4F. — Aiguilles brillantes.

— $2(2AzH^4F,SbF^3) + H^2O$. — Prismes rhombiques (Fehling)[321].

— $SbF^3(AzH^4)^2SO^4$. — Cristaux rhombiques (de Haën)[328].

— $2SbF^3,1,5(AzH^4)^2SO^4$. — Obtenu par action directe, ou par action de sulfate basique d'antimoine sur le fluorure d'ammonium acide. Rhomboèdres hexagonaux (Fock, Hasslacher)[329-330].

Chlorures d'ammonium et d'antimoine. — Ces chlorures se forment par combinaison directe, on a décrit les corps suivants :

— $SbCl^5.2AzH^4Cl$ (Jacquelain).

— $SbCl^5.3AzH^4Cl + 1\,1/2\,H^2O$. — (Poggiale).

— $SbCl^5,2AzH^4Cl + H^2O$.

— $SbCl^5,AzH^4Cl.SbCl^5.2AzH^4Cl$. — En aiguilles blanches brillantes ou en lamelles hexagonales (Dehérain)[321]. Tous ces corps sont décomposables par l'eau.

Le chlorure antimonique ammoniacal $SbCl^5.3AzH^3$ s'unit à l'acide chlorhydrique pour donner les corps :

— $SbCl^5.3AzH^4Cl$.

— $SbCl^5.4AzH^4Cl$. — Cristaux octaédriques (Dehérain)[321].

— $2AzH^4Cl.SbCl^4OH.SbCl^5$ (Weinland et Schlegelmilch)[322].

Iodures d'ammonium et de antimoine. — On a décrit les combinaisons :

Z. anorg. Ch. **14**-42-1897. — [320] Weinland et Prause. Z. anorg. Ch. **28**-45-1901. — [321] Dehérain. C. R. **52**-754-1861. — [322] Weinland et Schlegelmilch. Ber. Chem. Gesell. **34**-2633-1901. — [325] Nicklès. C. R. **51**-1097-1860. — [325] Flückiger. An. Ch. Ph.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

— $SbI^3.AzH^4I + SbI^3 + 9H^2O$. — Prismes rouges. Les eaux mères de ces cristaux donnent :

— $2(SbI^3,AzH^4I),AzH^4I + 3H^2O$. — Feuillets bruns.

— $SbI^3AzH^4I + 3AzH^4I + 3H^2O$, presque noir. — Le sel anhydre est en prismes carminés.

— $3AzH^4I,4SbI^3 + 9H^2O$. — Prismes rouges ([323]).

Antimoniate d'ammonium $AzH^4SbO^3 + 2H^2O$. — On l'obtient par neutralisation directe. Par double décomposition entre l'antimoniate de potassium et le chlorure d'ammonium, il se forme le sel acide. Enfin en traitant, par l'eau oxygénée et l'ammoniaque, du sulfure d'antimoine précipité et en ajoutant de l'alcool, il se dépose le sel $AzH^4.SbO^3.3H^2O$ (voyez Fehling ([324]), Raschig) ([331]). Ce corps est insoluble dans l'eau.

Métaantimoniate d'ammonium $(AzH^4)^4Sb^2O^7$. — Il a été préparé par neutralisation directe. L'alcool précipite le sel acide $(AzH^4)^2H^2Sb^2O^7$ (voyez Fehling) ([324]).

Sulfantimonite d'ammonium $(AzH^4)^3SbS^3$. — Il a été préparé par action du sulfure d'antimoine Sb^2S^3 sur une solution concentrée de sulfure d'ammonium. Poudre blanche précipitable par l'alcool ([332]).

Métasulfantimonite d'ammonium $AzH^4SbS^2 + 2H^2O$. — Il forme le résidu insoluble pendant la préparation du sel normal (Pouget) ([332]). Il prend aussi naissance par l'action de l'antimonite sur le sulfure d'ammonium (Stanek) ([333]). Aiguilles ou feuillets à fluorescence violette.

Pyrosulfantimonite d'ammonium $(AzH^4)^2Sb^4S^7$. — Il a été obtenu en chauffant le corps précédent à 105° ou par l'action du sulfure d'antimoine Sb^2S^3 sur le sulfure d'ammonium à 150°. Aiguilles microscopiques rouges, non décomposables par l'air (Stanek) ([333]).

Sulfantimoniate d'ammonium $(AzH^4)^3SbS^4$. — On l'obtient par un mélange de sulfure d'ammonium rouge, d'antimonite et de soufre et précipitation par l'alcool. Petits cristaux presque blancs, décomposables à l'air et à l'eau; la solution avec le sulfure Sb^2S^5 à 150° donne le corps précédent. Il existe aussi un hydrate à $4H^2O$ en aiguilles blanchâtres réunies en agrégats (Stanek) ([333]).

Chlorures d'ammonium et de bismuth. — La solution acide du chlorure $BiCl^3$ évaporée avec le chlorure d'ammonium ou les chlo-

Pogg. **137**-245-1869. — ([326]) von Helmolt. Z. anorg. Ch. **3**-115-1895. — ([327]) von Rad. Chem. Centr. Bl. **1**-560-1890. — ([328]) de Haën. Patentbl. **9**-822. — ([329]) Fock. Z. Kryst. **19**-452-1891. — ([330]) Hasslacher. Patentbl. **12**-785. — ([331]) Raschig. Ber. Chem. Gesell. **18**-2745-1885. — ([332]) Pouget. C. R. **126**-1141-1898. — ([333]) Stanek. Z. anorg. Ch. **17**-117-1898. —

[A. HÉBERT.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

rures de bismuth ammoniacaux et l'acide chlorhydrique donnent les sels suivants :

— $AzH^4Cl, 2BiCl^3$. — Ce chlorure se prépare en partant du composé $2BiCl^3, AzH^3$. Aiguilles déliquescentes.

— $2AzH^4Cl, BiCl^3 + 2,5H^2O$. — On l'obtient à l'aide du composé $BiCl^3, 2AzH^3$. Lames hexagonales blanc jaunâtre isomorphes avec le sel d'antimoine.

— $3AzH^4Cl, BiCl^3$. — Il a été obtenu en partant du composé $BiCl^3, 3AzH^3$. Lames rhombiques (Arppe, Dehérain).

Les eaux-mères du précédent sel double donnent le corps :

— $5AzH^4Cl, 2BiCl^3$ qui cristallise en rhomboèdres (Rammelsberg).

— $2AzH^4Cl, KCl, BiCl^3$. — Ce sel se présente en lames rhomboïdales (Dehérain).

Bromure d'ammonium et de bismuth $AzH^4Br, BiBr^3 + H^2O$. — Ce bromure prend naissance par le mélange des solutions des composants, ou par l'action du brome, dissous dans une solution concentrée de bromure d'ammonium, sur le bismuth. Prismes, tables ou aiguilles jaunes (Nicklès, Weber) ([335-336]).

Iodures d'ammonium et de bismuth. — Ces iodures s'obtiennent par action de l'iode sur le bismuth en présence d'iodure d'ammonium. On a isolé les composés suivants :

— $AzH^4I, BiI^3 + H^2O$ en aiguilles noires.

— $AzH^4I(Bi, Sb)I^3 + 2H^2O$ en cristaux noirs donnant une poudre rouge.

— $2AzH^4I, BiI^3 + 2\,1/2\,H^2O$ qui se dépose de l'alcool en cristaux rouges.

— $2AzH^4I, BiBr^3 + 2,5H^2O$ qui s'obtient en traitant le bismuth par le brome en présence d'une solution concentrée d'iodure d'ammonium et cristallise en longs cristaux dichroïques et déliquescents.

— $4AzH^4I, BiI^3 + 3H^2O$ iodure double ayant la forme de prismes rectangulaires rouge brun (Nicklès, Linau) ([337-338]).

Fluorures d'ammonium et de vanadium. Les fluorures doubles suivants ont été isolés :

— $6AzH^4F, V^2F^6$. — On le prépare en ajoutant une solution de fluorure de vanadium V^2F^6 à une solution concentrée de fluorure d'ammonium. Il forme des cristaux verts octaédriques, solubles dans l'eau et les acides étendus, presque insolubles dans l'alcool et le fluorure de potassium. Par évaporation, ce sel perd de l'ammoniaque; à 170°, il perd 15,4 pour 100 de son poids en même temps qu'il absorbe de l'oxygène.

— $4AzH^4F, V^2F^6, 2H^2O$. — Celui-ci prend naissance en évaporant une

([335]) Nicklès. C. R. **48**-857-1859. — ([336]) Weber. An. Ph. Ch.Pogg. **107**-596-1859. —
([337]) Nicklès. C. R. **50**-872-1860. — ([338]) Linau. An. Ph. Ch. Pogg. **3**-240-1860. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

solution du sel précédent avec du fluorure d'ammonium. Il se présente en grands cristaux, vert émeraude octaédriques, polarisant la lumière, solubles dans l'eau, perdant leur eau à 100° sans absorption d'oxygène en même temps qu'ils deviennent gris.

— $2\,AzH^4F, V^2F^6, 4H^2O$. — On le prépare comme le précédent. Agrégat lamellaire vert foncé; ses propriétés sont semblables à celles des autres fluorures.

Vanadicovanadinate d'ammonium $(AzH^4)^2V^{10}O^{24}$ ou $(AzH^4)^2O, 4V^2O^5, 2VO^2 + 8H^2O$. — Il a été obtenu par addition d'une solution d'oxyde VO^2 à une solution de vanadate d'ammonium. Cristaux verts, insolubles dans l'eau (Gibbs) [340].

Dihypovanadate d'ammonium $(AzH^4)^2V^4O^9 + 3H^2O$. — Il s'obtient par addition d'ammoniaque à une solution chaude d'un sel hypovanadique, tel que le sulfate, jusqu'à ce que le précipité se redissolve avec une couleur brune; la solution, refroidie dans un vase fermé, dépose une poudre cristalline, soluble dans l'eau avec une couleur brune, précipitable par un excès d'ammoniaque libre. Il devient insoluble par la dessiccation en perdant sans doute de l'ammoniac (Berzélius, Crow) [341].

MÉTAVANADATE D'AMMONIUM $(AzH^4)VO^3$

Le métavanadate d'ammonium se prépare : 1° en ajoutant un excès d'ammoniaque à la solution jaune rougeâtre de l'acide vanadique dans l'ammoniaque et en faisant évaporer ou en traitant par l'alcool;

2° en ajoutant du sel ammoniac solide, ou en solution concentrée, à la solution des vanadates alcalins, tels qu'on les obtient par la fusion des composés vanadiques avec un azotate alcalin.

C'est une poudre blanche, jaunissant à chaud avec perte d'ammoniac, soluble lentement dans l'eau froide en donnant une solution incolore; soluble plus rapidement dans l'eau bouillante avec coloration jaune et, sans doute, perte d'un peu d'ammoniaque. Chauffé dans un creuset couvert, ce sel se décompose en perdant de l'ammoniac dont une partie réduit l'acide vanadique; en chauffant au contact de l'air, il reste de l'anhydride vanadique. Le vanadate d'ammonium, en solution, donne, avec la teinture de noix de galle, un liquide noir, qui se colore en bleu par les acides et se décolore par le chlore (Berzélius, Ditte, Norblad, Roscoe, Wagner, Böttger) [342–344].

Sesquivanadate d'ammonium $(AzH^4)^4V^6O^{17}$. — Il se forme par action sur l'acide vanadique V^2O^5 de l'oxalate neutre d'ammonium. Cristaux rouge rubis cristallisant avec 4 ou 6 molécules d'eau suivant la température.

[340] Gibbs. Proc. Amer. Acad. **21**-50-1895. — [341] Crow. J. Chem. Soc. **30**-460-1876. — [342] Ditte. C. R. **102**-918-1886. — [343] Wagner. Polyt. J. Dingler **223**-653-1877. —

[A. HÉBERT.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

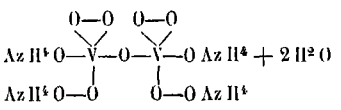
Tétravanadate d'ammonium $(AzH^4)^2V^4O^{11} + 5H^2O$. — Il se produit par évaporation d'une solution de métavanadate additionnée d'acide acétique. Cristaux rouge grenat, à reflets jaune doré, solubles dans l'eau, d'où l'alcool les reprécipite, inaltérables à l'air, à froid, mais perdant de l'ammoniac et de l'eau à une douce chaleur. D'après von Hauer [345] et Norblard, il se forme un sel à $4H^2O$ (Berzélius, Ditte [342], Rammelsberg) [346].

Hexavanadate d'ammonium jaune $(AzH^4)^2V^6O^{16}$. — Il se forme par refroidissement d'une solution de vanadate neutre, ou en évaporant au bain-marie une solution aqueuse de tétravanadate. Tables microscopiques jaune d'or (Norblad).

Hexavanadate d'ammonium rouge $(AzH^4)^2V^6O^{16} + 5H^2O$. — Il se dépose des eaux mères de la dissolution du tétravanadate; on l'obtient aussi en faisant cristalliser plusieurs fois ce sel dans l'eau contenant de l'acide acétique. Beaux cristaux rouges (von Hauer) [345].

Pervanadate d'ammonium AzH^4VO^4. — Il a été obtenu en décomposant une solution de métavanadate d'ammonium dans l'eau oxygénée par l'alcool : $(AzH^4)VO^3 + H^2O^2 = (AzH^4)VO^4 + H^2O$ [347 a].

Pyropervanadinatehyperoxydes d'ammonium $(AzH^4)^4V^2O^{11} + 2H^2O$. — Ce composé prend naissance par dissolution du métavanadate d'ammonium dans l'eau oxygénée et addition d'ammoniaque, puis précipitation par l'alcool. Il forme de petits prismes rhombiques; la solution a une odeur ammoniacale; l'acide sulfurique concentré donne de l'oxygène ozonisé avec formation d'eau oxygénée. Le chlorure de baryum et le nitrate d'argent précipitent ce corps. Sa constitution est la suivante : (Mélikoff et Pissarjewsky) [347 b].



— $2V^2O^4.2V^2O^5(AzH^4)^2O + 14H^2O$. — On l'a obtenu par réduction d'une solution ammoniacale d'acide vanadique avec du bioxyde de vanadium.

— $2V^2O^4, 4V^2O^5, 5(AzH^4)^2O + 6H^2O$. — Il se prépare par addition à la solution précédente d'acide acétique, précipitation par l'alcool et décomposition de l'acide produit par le chlorure d'ammonium, ce corps se présente en petites écailles rouges, insolubles.

Vanidinooxyfluorures d'ammonium $5AzH^4F, VOF^2$. — Ce corps se forme par décomposition d'une solution fluorhydrique de bioxyde de vanadium dans un excès de fluorure d'ammonium, ou par

[344] Böttger. Chem. Centr. Bl. 514-1875. — [345] von Hauer. Sitz. Akad. Wien. **21**-337-1856. [346] Rammelsberg. Monatsber. Akad. Berlin. 3-1883. — [347 a] Scheuber. Z. anorg. Ch. **16**-294-1898. — [347 b] Mélikoff et Pissarjewsky. Z. anorg. Ch. **19**-406-1899. — [348] Piccini

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

réduction d'une solution fluorhydrique de métavanadate acide d'ammonium par l'acide sulfureux, neutralisation par l'ammoniaque et décomposition par le fluorure d'ammonium. Octaèdres bleus, peu solubles dans l'eau et l'alcool, solubles dans les solutions des fluorures alcalins. En chauffant la solution ou le sel, il y a perte d'ammoniac (Piccini et Giorgio [348], Mélikoff et Kazaneski) [348 a].

— $2AzH^4F, VOF^2, H^2O$. — Ce composé prend naissance par addition de fluorure d'ammonium à une solution fluorhydrique de tétroxyde de vanadium. Il se dépose, par la concentration, en cristaux limpides, bleus, clinorhombiques. Ce corps est précipitable par l'alcool de sa solution aqueuse et n'est pas attaqué par l'acide sulfurique concentré (Baker, Petersen) [349-350].

— $7AzH^4F, 4VOF^2, 5H^2O$. — (Petersen) [350].

— $6AzH^4F, V^2O^5, 2VOF^3 + 2H^2O$. — Il a été obtenu par addition d'anhydride vanadique à une solution de fluorhydrate de fluorure d'ammonium. Prismes hexagonaux jaunes.

— $12AzH^4F, V^2O^5, 2VOF^3$. — On l'a obtenu par addition d'un excès de fluorure acide d'ammonium à la solution du sel précédent. Cristaux pyramidaux.

— $3AzH^4HF^2, 2VOF^3$. — Il s'obtient en ajoutant de l'acide fluorhydrique à la solution du sel $6AzH^4F, V^2O^5, 2VOF^3 + 2H^2O$. Aiguilles cristallines jaunes (Baker, Petersen, Werner) [349 à 351].

— $(AzH^4)^5, V^4FO^{21} + 5H^2O$. — Il se présente en tables rhombiques (Mélikoff et Kazaneski) [348 a].

Sulfovanadate d'ammonium normal $(AzH^4)^3VS^4$. — Cette combinaison prend naissance quand on fait passer en refroidissant un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution froide de métavanadate d'ammonium dans l'ammoniaque de densité 0,898; il se produit finalement un liquide violet qui cristallise à la longue. On peut encore faire digérer la solution de métavanadate de potassium avec le sulfhydrate d'ammonium; on obtient des cristaux de densité 1,6202 analogues à ceux de permanganate.

Pyrooxyhexasulfovanadate d'ammonium $(AzH^4)^4V^2S^6O$. — Ce composé se forme comme le sel précédent en employant une solution d'ammoniaque de densité supérieure à 0,898. Cristaux vert sombre, de densité 1,7155 [352].

Sulfate de vanadium et d'ammonium $VSO^4(AzH^4)^2SO^4 + 6H^2O$. — Il prend naissance pendant l'électrolyse du sulfate de vanadium, et en évaporant dans le vide la solution violette obtenue : cristaux monocliniques, d'un bleu améthyste, très oxydables; la solution fixe aussi énergiquement l'oxygène (Piccini) [353].

et Giorgio. Atti Ac. Lincei **1**-590-1888. — [348 a] Mélikoff et Kazaneski. Z. anorg. Ch. **28**-242-1901. — [349] Baker. J. Chem. Soc. **33**-588-1878. — [350] Petersen. Z. ph. Chem. **4**-410-1889. — [351] Werner. Z. anorg. Ch. **9**-386-1899. — [353] A. Piccini.

[A. HÉBERT.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

— $2SO^3.Va^2O^5.(AzH^4)^2O + 4H^2O$. — Ce corps a été obtenu par cristallisation d'un mélange de solutions de trisulfate vanadique et de sulfate d'ammonium en aiguilles brunes, groupées en mamelons, solubles dans l'eau sans altération (Gerland) [353 b].

Alun d'ammonium et de vanadium $V^2O^5 3SO^3 + (AzH^4)^2O, SO^3 + 24H^2O$. — Il se forme en mélangeant du métavanadate d'ammonium avec de l'acide sulfurique en présence d'une solution saturée d'acide sulfureux et en agitant; quand la dissolution est presque complète, on chauffe au bain-marie pour chasser le gaz sulfureux. La solution est filtrée et réduite au pôle négatif d'une pile de dix éléments couplés. Après 30 à 40 heures, elle est verte; on filtre et l'on évapore dans le vide.

Cristaux transparents, réguliers, violets; solubles dans l'eau en vert tirant sur le jaune par la dilution; les cristaux perdent de l'eau lorsqu'on les chauffe à l'air à 230° et deviennent insolubles. Au-dessus de 500°, il reste finalement de l'anhydride vanadique. Densité à 4° : 1,687 (Piccini, Locke) [354-355].

Phosphovanadate d'ammonium $P^2O^5, V^2O^5(AzH^4)^2O, H^2O$. — On a préparé ce composé par dissolution de vanadate d'ammonium dans une solution de phosphate d'ammonium, en excès, avec addition d'une petite quantité d'acide nitrique. Cristaux grenus, jaune clair.

Phosphovanadates d'ammonium. Les sels suivants ont été décrits : $P^2O^5, 2V^2O^5, (AzH^4)^2O, 2H^2O + 5H^2O$. — Ce composé se présente en cristaux jaunes, solubles dans l'eau sans décomposition (Ditte) [356].

— $4V^2O^5, P^2O^5, 3(AzH^4)^2O + 16H^2O$. — Il donne des cristaux rouge grenat.

— $2V^2O^5, 4P^2O^5, 5(AzH^4)^2O + H^2O$. — Il se présente sous forme de prismes jaune verdâtre.

— $3V^2O^5, 2P^2O^5, 5(AzH^4)^2O + 24H^2O$. — Il a été décrit par Gibbs [357].

Phosphovanadicovanadates d'ammonium. — On a isolé les sels suivants : $18V^2O^5, VO^2, 2P^2O^5, 7(AzH^4)^2O, 50H^2O$. — Ce sel est en prismes verts.

— $10P^2O^5, 11VO^2, 5V^2O^5, 5(AzH^4)^2O, 41H^2O$. — Ce corps donne des cristaux vert foncé, un peu solubles dans l'eau chaude.

— $(AzH^4)^2O, V^2O^5, P^2O^5 + 5H^2O$.

— $(AzH^4)^2O, 2V^2O^5, P^2O^5 + 7H^2O$.

— $(AzH^4)O^2, V^2O^5, P^2O^5$. — (Friedheim et Szamatolski) [358].

Vanadinarséniate d'ammonium $2V^2O^5, 4As^2O^5, 5(AzH^4)^2O + 18H^2O$. — Ce composé constitue des écailles jaune citron (Ditte) [356].

Z. anorg. Ch. **19**-205-1899. — [353 b] O. W. Gerland. Ber. Chem. Gesell. **11**-98-1878. — [354] A. Piccini. Z. anorg. Ch. **11**-107-1895. — [355] Locke. Am. Chem. J. **26**-166-1901. — [356] Ditte. C. R. **102**-1019-1886. — [357] Gibbs. Proc. Amer. Acad. **21**-50-1895. — [358] C.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Arséniovanadicovanadates d'ammonium $12As^2O^5, 12VO^2, 6V^2O^5, 5(AzH^4)^2O, 7H^2O$. — Il se présente en cristaux vert foncé, insolubles dans les solutions salines, un peu solubles dans l'eau froide. Ses solutions donnent avec le nitrate d'argent un dépôt cristallin confus, et, avec le nitrate de mercure, un précipité jaune sale.

— $9As^2O^5, 9VO^2, 8V^2O^5, 4(AzH^4)^2O, 11H^2O$. — Ce composé prend naissance par addition d'eau au sel précédent. Cristaux vert olive foncé.

Fluorure d'ammonium et de niobium. — Il peut être obtenu par mélange des deux fluorures en présence d'une grande quantité d'acide fluorhydrique (Santesson) [360].

Niobooxyfluorure d'ammonium $5AzH^4F, NbOF^3$. — On l'a obtenu par mélange des deux fluorures en présence d'une petite quantité d'acide fluorhydrique (Santesson) [360]. Les cristaux sont des octaèdres (Baker) [361].

Niobofluoroxyfluorure d'ammonium $3AzH^4F, NbF^5, NbOF^3$. — On l'a préparé en chauffant le corps précédent avec un excès d'acide fluorhydrique (Marignac) [362].

Oxyfluorures de niobium et d'ammonium $(NbOF^3)(AzH^4)^2$ et $(NbO^2F^4)(AzH^4)^2$. — Ces deux composés ont été étudiés par Werner [365].

Fluorures d'ammonium et de tantale $(AzH^4)^2TaF^7$. — On ajoute de l'acide fluorhydrique à une solution d'acide tantalique Ta^2O^5 dans l'ammoniaque jusqu'à formation de précipité et on évapore. Il se dépose des écailles ténues, anhydres, tétragonales, ne perdant qu'une faible partie de leur poids à 100°; la chaleur fait décrépiter ce corps; il est soluble dans l'eau d'où il ne peut recristalliser, mais la solution finit par s'échauffer en déposant une poudre blanche (Marignac) [364].

Oxyfluorure d'ammonium et de tantale $(AzH^4)^5TaOF^6$. — On l'obtient par dissolution de l'acide tantalique dans une solution concentrée de fluorure d'ammonium en octaèdres réguliers solubles dans l'eau.

Hexatantalate d'ammonium $(AzH^4)^8Ta^6O^{19} + H^2O$. — Il a été obtenu par double décomposition entre l'hexatantalate de sodium et le chlorure d'ammonium; la présence de carbonate alcalin retarde la précipitation.

Fluoborate d'ammonium AzH^4BF^4. — Prismes hexagonaux, solubles dans l'eau et l'alcool, sublimables par la chaleur.

Friedheim et M. Szamvolski. Ber. Chem. Gesell. **23**-1550-1890. — [360] Santesson. B. Soc. Ch. (2)-**24**-53-1875. — [361] Baker. J. Chem. Soc. **35**-760-1879. — [362] Marignac. An. Ch. Ph. (4)-**8**-54-1866. — [365] A. Werner. Z. anorg. Ch. **9**-380-1895. — [364] Marignac. An. Ch. Ph.

[A. HÉBERT.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Tétraborate d'ammonium $(AzH^4)^2B^4O^7 + 4H^2O$. — On l'a préparé par addition d'une solution aqueuse d'acide borique à une solution chaude d'ammoniaque concentrée et par refroidissement dans un vase fermé. Cristaux tétragonaux, à odeur ammoniacale (Rammelsberg) (366).

Octoborate d'ammonium $(AzH^4)^2B^8O^{13} + 6H^2O$. — Il se forme par évaporation de la solution précédente. Cristaux rhombiques.

Métaborates d'ammonium $AzH^4BO^2 + HBO^2 + 1,5H^2O$. — Il se forme par dissolution d'acide borique dans un excès d'ammoniaque chaude. Longs cristaux efflorescents quadratiques, solubles dans 12 parties d'eau froide (Miller) (367), (Rammelsberg) (366), (Laurent) (368).

— $3AzH^4BO^2 + HBO^2 + H^2O$. — Il prend naissance par dissolution du sel précédent dans l'ammoniaque concentrée chaude (Arfvedson). Obtenu avec $4H^2O$ en saturant l'acide borique par le gaz ammoniac sec.

— $AzH^4BO^2 + 3HBO^2 + 0,5H^2O$. — On le rencontre dans la larderellite des lagoni d'acide borique. Il cristallise en tables blanc jaunâtre. On l'obtient avec $2H^2O$ par dissolution d'acide borique dans l'ammoniaque chaude jusqu'à neutralisation en cristaux orthorhombiques inaltérables à l'air, solubles dans 8 parties d'eau froide, perdant de l'ammoniac à l'ébullition.

— $AzH^4BO^2 + 5HBO^2 + 2H^2O$. — Il provient de la cristallisation de la solution aqueuse du sel de la larderellite.

— $AzH^4BO^2 + 3HBO^2 + 1,5H^2O$. — On l'a obtenu par saturation de l'ammoniaque chaude par l'acide borique; ou par évaporation de la solution du sel de la larderellite (Gmelin) (369), (Rammelsberg) (366).

Quadriborate d'ammonium $(AzH^4)HB^3O^{10} + 2H^2O$. — Il se forme par dissolution d'un excès d'acide borique dans l'ammoniaque caustique (Laurent). Prismes aplatis, clinorhombiques, groupés en croix; inaltérables à l'air, solubles dans 8 parties d'eau froide à réaction alcaline. La solution dégage de l'ammoniaque par ébullition et le résidu se solidifie en une masse cristalline, granuleuse, contenant 6 molécules d'acide pour une d'ammoniaque.

Hyperborate d'ammonium $AzH^4BO^3 + 1/2H^2O$. — Il prend naissance par addition d'eau oxygénée à une solution d'acide borique dans l'ammoniaque. Cristaux isotropes, blancs, lamellaires; il donne, par action de l'acide sulfurique, de l'eau oxygénée et de l'ozone. Le nitrite d'ammonium décompose ce corps (Mélikoff et Pissarjewsky) (370).

— $(AzH^4)H^5B^6O^{10} + H^2O$. — (Arfvedson).

---

(4)-**9**-268-1866. — (366) Rammelsberg. An. Ph. Ch. Pogg. **90**-21-1855. — (367) Miller. An. Ph. Ch. Pogg. **23**-558-1851. — (368) Laurent. C. R. 55-1850; An. Ch. Ph. (2)-**67**-215-1858. — (369) Gmelin. J. Chem. Ph. Schweig. **15**-258-1815. — (370) P. Mélikoff et L. Pissarjewsky. Z. anorg. Ch. **20**-154-1899. — (372) Hünefeld. J. prakt. Ch. **7**-25-1836. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

CARBONATE D'AMMONIUM $CO^3\,(AzH^4)^2 + H^2O = 114,18$
(AzH^4 : 31,68 ; C : 10,51 ; O : 42,01 ; H^2O : 15,78)

Préparation et formation. — On l'obtient : 1° Par ébullition d'une solution alcoolique de sesquicarbonate d'ammonium et cristallisation (Hünefeld) [372] ; 2° en traitant le carbonate du commerce par une solution d'ammoniaque insuffisante pour tout dissoudre ; 3° en faisant digérer pendant plusieurs jours le carbonate commercial avec une solution d'ammoniaque dans un vase fermé ; 4° en dissolvant le carbonate du commerce dans l'ammoniaque étendue et tiède, et en ajoutant de l'alcool en quantité insuffisante pour la production d'un précipité permanent ; il se présente alors en prismes aplatis volumineux ; 5° en dissolvant le carbonate d'ammonium dans l'eau à 50° ou 55°, ou dans l'ammoniaque concentrée froide ; 6° en traitant, par une petite quantité d'eau tiède, des portions successives du sel commercial : les dernières eaux mères donnent des cristaux de sel neutre (Divers) [373] ; 7° par double décomposition entre le chlorure d'ammonium et le carbonate de potassium (Philipps).

Propriétés. — Longues tables ou prismes volumineux, d'odeur et de goût ammoniacal, perdant de l'ammoniac à l'air en se transformant en sel acide. Ce corps se dissout à 15° dans son poids d'eau en donnant une solution huileuse qui cristallise par le refroidissement en un mélange de carbonates. Par la chaleur, cette solution commence à mousser à 70° et est en pleine ébullition à 75-80° en dégageant une vapeur qui se condense en une masse compacte et en laissant une solution contenant un sel correspondant à la composition initiale. Le carbonate neutre est insoluble dans l'alcool absolu qui le dédouble en carbonate acide et ammoniaque. Il est peu soluble à froid dans l'ammoniaque concentrée, mais à 20 ou 25°, il se dissout abondamment par digestion en se convertissant en carbonate qui cristallise par refroidissement (Berthelot) [374], (Engel et Moitessier) [375], (Isambert) [376], (Divers) [373], (Fenton) [377].

SESQUICARBONATE D'AMMONIUM $(AzH^4)^4H^2(CO^3)^3 + H^2O$

Préparation et formation. — Ce corps constitue la majeure partie du carbonate du commerce (voyez l'article Industrie des sels ammoniacaux, p. 259). On l'obtient pur : 1° en dissolvant le carbonate commercial dans l'ammoniaque caustique concentrée à 50° ; 2° en rectifiant, avec du noir animal, le produit brut obtenu par la distillation sèche des os, de la corne ou des substances animales ; 3° en distillant le carbonate ammoniaco-magnésien ; on sépare un sublimé cristallin et il distille un liquide qui, tous deux, sont constitués par du sesquicarbonate ; 4° ce

[373] Divers. Ph. Mag. (4)-**36**-125-1868 ; J. Chem. Soc. **8**-171-1855. — [374] Berthelot. C. R. **73**-951-1871. — [375] Engel et Moitessier. C. R. **93**-595 et 899-1881. — [376] Isambert. Ber. Chem. Gesell. **14**-2678-1881. — [377] Fenton. Chem. N. **53**-15-1886. —

[A. HÉBERT.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

corps se produit encore dans la préparation du sel neutre par action de l'eau sur le sel commercial (Deville) ([578]), (Rose) ([579]), (Divers) ([575]).

Propriétés. — Tables hexagonales ou prismes orthorhombiques aplatis, modifiés par les faces d'un octaèdre (Deville) ([578]); Rose et Deville lui attribuent $2H^2O$ de cristallisation. Il a une odeur ammoniacale: les cristaux, de même que ceux du carbonate neutre, attaquent le verre à la longue.

Ces cristaux s'altèrent rapidement à l'air en perdant de l'eau, de l'ammoniaque, et en se transformant en bicarbonate; les solubilités dans l'eau sont les suivantes :

à 15°.	25 pour 100.	à 41°.	40 pour 100.
17°.	30 —	49°.	50 —
32°.	37 —		

A partir de cette température, il se dégage de l'acide carbonique. A 15°, le sesquicarbonate se dissout dans un peu plus de 5 fois son poids d'eau; si l'on emploie une plus petite quantité d'eau, l'excès de sel est décomposé en donnant le sel acide. La solution, saturée à 20°, mousse par la chaleur en dégageant de l'acide carbonique; enfin ce corps est décomposé par l'alcool (Divers) ([575]).

La densité des solutions de diverses concentrations a été donnée par Lunge et Smith ([580]) :

Densité.	Sel pour 100.	Densité.	Sel pour 100.
1010.	3,18	1080.	23,78
1020.	6,04	1090.	26,82
1030.	8,93	1100.	29,95
1040	11,86	1110.	33,45
1050.	14,83	1120.	36,88
1060.	17,70	1130.	40,34
1070.	20,70	1140.	44,29

Usages. — Le sesquicarbonate d'ammonium est employé en médecine, comme réactif, et dans plusieurs opérations industrielles.

BICARBONATE D'AMMONIUM $(AzH^4)HCO^3 = 79,09$

(AzH^4 : 22,86 ; C : 15,77 ; O : 60,69 ; H : 1,28)

Il existe dans le guano et, en solution, dans certaines eaux ammoniacales. (Teschenmacher, Ulex, Phipson, Wicke, Schrötter, Rüdorff, Vogel ([581–587]). Ces trois derniers auteurs l'ont trouvé dans les épurateurs à gaz.

Préparation et formation. — Le bicarbonate constitue la forme la plus stable des carbonates d'ammonium et dans laquelle ils se transforment

([578]) Sainte-Claire Deville. An. Ch. Ph. (5)-**40**-87-1854. — ([579]) H. Rose. An. Ph. Ch. Pogg. **48**-552-1839. — ([580]) Lunge et Smith. Ber. Chem. Gesell. **16**-777-1883. — ([581]) Teschenmacher. Ph. Mag. (5)-**28**-548-1846. — ([582]) Ulex. An. Ch. Pharm. Lieb. **61**-44-1847. — ([583]) Phipson. J. Chem. Soc. (2)-**1**-74-1846. — ([585]) Schrötter. An. Ph. Chem. Wiedm. **44**-55-1891. — ([586]) Rüdorff. Ber. Chem. Gesell. **3**-228-1870. — ([587]) Vogel.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

quand ils sont abandonnés à eux-mêmes. On le prépare, en saturant par l'acide carbonique, une solution aqueuse d'ammoniaque ou de sesquicarbonate, ou en traitant ce dernier sel par l'eau, ou mieux, par l'alcool qui cède à ces dissolvants du carbonate neutre, tandis que le bicarbonate reste en partie non dissous. Il prend naissance aussi en mélangeant des volumes gazeux égaux d'acide carbonique et d'ammoniac (Thomsen, Divers[375]), Berthelot et André[388]), Davy, Deville[378]), Rose)[389]).

Propriétés. — Poudre cristalline blanche ou prismes orthorhombiques, non isomorphe avec le bicarbonate de potassium. (G. Rose[389]), Miller[390]), Deville)[378]). Densité : 1,573 (Schiff)[391]), 1,544 (Dibbits)[392]) pour le produit fabriqué; 1,45 (Ulex)[382]), pour le produit naturel. Dureté 1,5. Saveur fraîche et salée. Le bicarbonate d'ammonium est soluble à 15° dans 8 p. d'eau (Berthollet, Divers)[373]); à 12°,8 dans 6 p. (Davy). Sa solubilité, déterminée par Dibbits[392]), est la suivante :

100 parties H^2O dissolvent à		100 parties H^2O dissolvent à	
0°.	11p,9 de sel.	15°.	18p,3 de sel.
2°.	12p,6 —	20°.	21p,0 —
4°.	13p,35 —	25°.	23p,9 —
10°.	15p,85 —	30°.	27p,0 —

La solution, chauffée à 36°, dégage de l'acide carbonique. Le bicarbonate est insoluble dans l'alcool; conservé en vase ouvert sous une couche de ce liquide, il se dissout en perdant du gaz carbonique. A l'air, il se volatilise peu à peu en devenant opaque et en répandant une odeur ammoniacale; la solution, aqueuse à la température ordinaire, prend une réaction ammoniacale quand on la concentre ou quand on l'étend. Le sel se dissocie à 60° en eau, acide carbonique et ammoniac; il peut être cependant distillé en opérant avec précaution, sinon le produit distillé présente la composition du carbonate commercial.

Le sel solide, agité avec l'ammoniaque concentrée, se convertit, avec élévation de température, en carbonate neutre solide, tandis que la solution contient un sel qu'on peut faire cristalliser par refroidissement à 0° et qui paraît être du carbamate d'ammonium $(AzH^4)CO^2(AzH^2)$. Le bicarbonate d'ammonium est beaucoup moins volatil dans l'air sec que dans l'air humide et l'eau détermine sa dissociation (Melsens)[393 a]); Berthelot et André[393 b]) ont fait voir que l'eau produit la décomposition de ce corps. Ces faits permettent d'expliquer la diffusion de l'ammoniac dans l'atmosphère. (Davy, Schrader[394]), Berthollet[395]), Berthelot et André[388]), Dibitts)[392]).

Chaleur de dissolution de CO^3HAzH^4 dans $25H^2O$ à 15° : — 6850cal; la chaleur d'absorption diminue quand la concentration augmente (Berthelot et André)[388]).

Ber. Chem. Gesell. **3**-307-1870. — [388]) Berthelot et André. C. R. **103**-665 et 716-1886. — [389]) G. Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **46**-400-1839. — [390]) Miller. An. Ph. Chem. Pogg. **23**-558-1851. — [391]) Schiff. An. Chem. Pharm. Lieb. **107**-64-1858. — [392]) Dibbits. J. prakt.

[*A. HÉBERT.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

— $8AzH^3,9CO^2,10H^2O$. — Ce carbonate se forme par évaporation de la solution du carbonate commercial dans le vide sur l'acide sulfurique. Petits cristaux perdant facilement de l'acide carbonique en vase fermé.

SULFOCARBONATE D'AMMONIUM $(AzH^4)^2CS^3$

Pour le préparer, on mélange dix volumes d'une solution d'ammoniac sec dans l'alcool absolu avec un volume de sulfure de carbone; la solution jaune brun cristallise.

Corps jaune, facilement volatilisable, très soluble dans l'eau en donnant une solution rouge quand elle est concentrée et de couleur jaune ou brune quand elle est étendue, se décolorant à l'air et se décomposant en donnant un précipité. Par distillation avec la potasse, il reste un résidu de sulfocyanure d'ammonium; les acides fournissent le corps H^2CS^3. Insoluble dans l'alcool (Gélis, Zeise)([396–397]).

CYANURE D'AMMONIUM $(AzH^4)CAz$

Préparation et formation. — On l'obtient : 1° En faisant passer du gaz ammoniac sur du charbon chauffé au rouge et en condensant les produits formés (Langlois)([398]) : $C + 2AzH^3 = CAz.AzH^4 + H^2$;

2° En faisant passer de l'ammoniac, de l'hydrogène et de l'azote sur le charbon à 1100° (Lance)([398 a]) ;

3° Par combinaison directe des deux gaz ou de leurs dissolutions;

4° Par combinaison du gaz ammoniac et de l'oxyde de carbone.

$$CO + 2AzH^3 = CAz.AzH^4 + H^2O$$

ou du gaz méthane et de l'azote([399]);

5° Par double décomposition par distillation au bain-marie d'un mélange de chlorure d'ammonium et de cyanure de potassium ou de ferrocyanure de potassium ou de cyanure de mercure (Bineau([400]), Berzélius, Ittner).

Propriétés. — *Solide incolore, cristallisant en cubes ou en prismes* quadrangulaires à saveur et odeur à la fois cyanhydrique et ammoniacale et à réaction alcaline; il bout à 36° en se décomposant partiellement (Bineau, Deville et Troost, Isambert)([401 à 403]); il est très soluble dans l'eau et l'alcool. Les cristaux sont altérables et se convertissent rapidement à l'air, surtout à chaud, en une masse brune. Le chlore et le brome le convertissent en chlorure ou bromure de cyanogène. Ses vapeurs sont inflammables.

Chem. (2)-**10**-417-1874. — ([395 a]) Melsens. B. Ac. Belg. (3)-**2**-7-1855. — ([395 b]) Berthelot et André. B. Soc. Ch. (2)-**47**-850-1887. — ([394]) Schrader. J. Chem. Ph. Gehlen **2**-582. — ([395]) Berthollet. J. f. Phys. u. Chem. Gehlen-**3**-355. — ([396]) Gélis. J. Pharm. Ch. (3-**39**-95-1861. — ([397]) Zeise. J. Chem. Ph. Schweig. **41**-105-1825.— ([398]) Langlois. An. Ch. Ph. (3)-**67**-111-1863. — ([398 a]) Lance. C. R. **124**-819-1897. — ([399]) Figuier. C. R. **102**-694-1886. — ([400]) Bineau. An. Chem. Pharm. Lieb. **32**-250-1859. — ([401]) Bineau. An. Chem. Pharm. Lieb. **32**-250-1859. — ([402]) Deville et Troost. Jahresb. 17-1865. — ([403]) Isambert.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Chaleur de formation : C Az + Az + H^4 = (Az H^4) C Az + 40 500 cal. ou + 56 100 cal. à l'état de dissolution.

— — C diamant + Az^2 + Az H^4 = (Az H^4) C Az + 5 200 cal. pour le sel solide, + 1200 cal. pour le sel dissous.

— neutralisation : H C Az gaz + Az H^3 gaz : + 20 500 cal.

A C Az diss. + Az H^3 diss. : + 1500 cal. (Berthelot) (404).

Le cyanure d'ammonium est très vénéneux et agit comme l'acide cyanhydrique.

CYANATE D'AMMONIUM Az H^4. CO Az

Il peut s'obtenir 1° par combinaison directe en dissolvant les composants dans de l'éther anhydre refroidi à — 20°. C'est alors un précipité gélatineux se solidifiant en une masse blanche (Walker et Wood) (405); 2° par double décomposition entre le sel de potassium et le sulfate d'ammonium. Ce corps, blanc, soluble dans l'eau, se transforme à partir de 60° en urée; cette transformation est complète à 89°. La chaleur de transformation est de 49 000^{Cal} à l'état solide, de 75 000^{Cal} en solution (Walker et Hambly, Fenton) (406-407).

SULFOCYANURE D'AMMONIUM (Sulfocyanate d'ammonium) Az H^4 S C Az

Il existe dans les eaux ammoniacales de la fabrication du gaz.

Préparation et formation. — Il prend naissance : 1° Par double décomposition entre le sulfocyanure de cuivre et le sulfhydrate d'ammonium, ou entre le sulfocyanure ferrique et l'ammoniaque ou son carbonate (Braun) (408);

2° Par action du sulfure de carbone sur l'ammoniaque

$$CS^2 + 4\,Az\,H^3 = CAz\,S\,Az\,H^4 + (Az\,H^4)^2\,S.$$

Cette réaction peut se faire en présence d'alcool (Zeise, Millon, Claus, Gries) (409 à 412). (Schulze, Tschermak et Günzburg) (413-414); on peut aussi remplacer l'emploi de l'alcool par celui d'une huile grasse pour émulsionner le liquide (Gélis) (415);

3° En traitant l'acide cyanhydrique par une solution de polysulfure d'ammonium; on fait bouillir, on filtre et on laisse cristalliser (Liebig) (416).

Propriétés. — Tables anhydres, déliquescentes, fusibles à 159° (Reynolds) (416 *a*) de densité, 1,3075 à 15° (Clarke) (417). Son pouvoir dissolvant est de 122,1 à 0° et de 162,2 à 20°. Lorsqu'on mélange, à 15°,

C. R. **94**-958-1882. — (404) Berthelot. C. R. **91**-79-1880. — (405) Walker et Wood. Proc. Chem. Soc. **14**-108-1898; **15**-209-1899. — (406) Walker et Hambly. J. Chem. Soc. **67**-709-1895. — (407) Fenton. Chem. N. **72**-46-1895. — (408) Braun. Z. Chem. Ph. Math, 287-1866. — (409) Zeise. An. Chem. Pharm. Lieb. **47**-56-1843. — (410) Millon. J. Pharm. Ch. (3)-**38**-401-1860. — (411) Claus. An. Chem. Pharm. Lieb. **179**-112-1875. — (412) Gries. Jahresb. 340-1861. — (413) Schulze. J. prakt. Ch. (2)-**27**-518-1885. — (414) Tschermak et Günzburg. Ber. Chem. Gesell. **12**-140 et 2024-1879; **15**-98-1882; — (415) Gelis. J. Pharm. Ch. (3)-**39**-95-1861. — (416) Liebig. An. Chem. Pharm. Lieb. **61**-126-1847. — (416 *a*) Reynolds. Jahresb. Z. Techn. 99-1869. — (417) Clarke. Jahresb. 45-1877. — (418) Rüdorff. Ber. Chem. Gesell. 2-

[*A. HÉBERT.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

155 p. de ce sel avec 100 p. d'eau, on observe un abaissement de température de 31° (Rüdorff) (418); à 17°, un mélange de parties égales de sel et d'eau amènent la température à — 12° (Clowes) (419). Très soluble dans l'alcool. Le sulfocyanure d'ammonium, chauffé à 150-170°, se transforme partiellement en sulfocarbamide; cette réaction est réversible et comparable à celle de la transformation du cyanate d'ammonium en urée (Reynolds) (420). Chauffé pendant 20 heures à 180°, le sulfocyanure se transforme en sulfocyanure de guanidine et dithiosulfocarbonate d'ammonium (Delitsch, Volhard) (421-422). Par distillation sèche, il donne de l'hydrogène sulfuré, du sulfure de carbone et du mélam qui se convertit peu à peu en hydromellon (Liebig) :

$$4\,C\,Az\,S\,(Az\,H^4) = C\,S^2 + 2\,H^2\,S + 2\,Az\,H^3 + C^3\,H^6\,Az^6 \text{ (mélam)},$$
$$2\,C^3\,H^6\,Az^6 = 3\,Az\,H^3 + C^6\,H^3\,Az^9 \text{ (hydromellon)}.$$

Chaleur de formation $Az + H^4 + S + C\,Az$ gaz $= Az\,H^4\,S\,C\,Az$ sol. + 59 100 cal.
— neutralisation $H\,S\,C\,Az$ diss. + $Az\,H^3$ diss. $= Az\,H^4\,S\,C\,Az$ diss. + 12 550 cal.
— dissolution : — 5 670 cal. (Joannis) (423).

Usages. — Le sulfocyanure d'ammonium est employé en photographie comme fixeur; il possède la propriété de dissoudre les sels d'argent.

Sélénocyanure d'ammonium (sélénocyanate d'ammonium) $Az\,H^4\,C\,Az\,Se$. — Il se forme par double décomposition entre le sel de potassium et le sulfate d'ammonium en digestion dans l'alcool. Il est assez stable et produit un abaissement de température par dissolution dans l'eau (Cameron et Davy) (424).

FLUOSILICATES D'AMMONIUM

On les prépare par double décomposition entre les sels de sodium ou de potassium et le chlorure d'ammonium, le mélange étant soumis à la sublimation; ou par neutralisation de l'acide par une solution d'ammoniaque employée sans excès (Berzélius, Stolba) (425); ou enfin, en mélangeant des dissolutions de fluosilicate de fer et de chlorure d'ammonium : le sel cristallise par refroidissement.

— $3\,Az\,H^4\,F,\ Si\,F^4$. — Il se dépose, de sa solution avec un excès de fluorure d'ammonium, en cristaux quadratiques, sublimables sans fondre. La solution est décomposable par le carbonate d'ammonium avec précipitation de silice et dégagement d'acide carbonique (Marignac) (426).

— $2\,Az\,H^4\,F,\ Si\,F^4$. — Ce sel cristallise, de sa solution renfermant beaucoup d'acide fluorhydrique et de fluorure d'ammonium, soit en octaèdres réguliers et brillants, soit en tables hexagonales (Marignac) (427).

69-1869. — (419) Clowes. Jahresb. Techn. 190-1866. — (420) Reynolds. J. Chem. Soc. (2)-7-1-1849. — (421) G. Delitsch. J. prakt. Ch. (2)-8-240; 9-1-1874. — (422) J. Volhard. J. prakt. Ch. (2)-9-6-1874. — (423) Joannis. An. Ch. Ph. (5)-26-541-1882. — (424) Cameron et Davy. Chem. N. 44-65-1881. — (425) Stolba. Chem. Centr. Bl. 418-1877. — (426) Marignac. An. Min. (5)-15-221-1859. — (427) Marignac. An. Min. (5)-12-18-1857; An. Ch. Ph. (3)-60-301-1860. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Densité, 1,970 (Topsoë et Christiansen) ([428]); 1,9469 à 14°; 1,9966 à 17°,5 pour le sel sublimé (Stolba) ([425]). Il est sublimable par la chaleur (Berzélius, Marignac); soluble dans 5 p. 38 d'eau à 17°,5 et dans 1 p. 8 d'eau bouillante (Stolba) ([425]). La solution attaque le verre en dissolvant de la silice qui est précipitée par la dilution (Davy). Il est soluble dans 45 p. 5 d'alcool à 31 pour 100.

Chaleur de formation : SiF^4 gaz + 2 AzH^4F diss. = $(AzH^4)^2SiF^6$ diss. + 31 200 cal.
SiF^4 gaz + 2 AzH^4F sol. = $(AzH^4)^2SiF^6$ sol. + 36 600 cal.
— neutralisation : H^2SiF^6 diss. + 2 AzH^4O diss. = $(AzH^4)^2SiF^6$ diss. + 27 200 cal.
H^2SiF^6 + 2 AzH^3 gaz = $(AzH^4)^2SiF^6$ sol. + 66 800 cal.
— dissolution : 8 400 cal. (Truchot) ([429]).

— $5AzH^4F$, $3SiF^4$. — On l'a obtenu en mélangeant des solutions alcooliques d'acide fluosilicique et d'ammoniaque. Précipité gélatineux (Knop) ([430]).

Silicate d'ammonium. — Ce sel n'a pas de composition connue. L'ammoniaque liquide dissout la silice qui se précipite ensuite; le carbonate d'ammonium en dissout beaucoup moins (Karsten) ([431]); 100 p. d'ammoniaque à 10 pour 100 dissolvent 0 p. 714 de silice gélatineuse, 0 p. 503 de silice hydratée séchée, 0 p. 377 de silice amorphe et 0 p. 017 de quartz (Pribram) ([432]). L'ammoniaque dissout aussi le verre (Souchay) ([433]); le carbonate d'ammonium précipite la silice des solutions de silicate (Struckmann, Liebig) ([434-435]).

Fluotitanate d'ammonium $(AzH^4)^2TiF^6$. — Ce composé s'obtient par combinaison directe de l'acide avec l'ammoniaque. Cristaux rhomboédriques, *isomorphes* avec le sel d'étain (Berzélius, Marignac) ([436-437]).
— $(AzH^4)^3TiF^7$. — Tétragonal, isomorphe avec le sel de silicium.

Fluorures d'ammonium et de titane TiF^3, $3AzH^4F$. — On l'a obtenu, par réduction au pôle négatif d'une pile, d'une solution de tétrafluotitanate d'ammonium ou par mélange de solutions de tétrachlorure de titane et de fluorure d'ammonium. C'est un précipité cristallin, violet, un peu soluble dans l'eau, insoluble dans le fluorure d'ammonium qui se décompose à l'air avec absorption d'oxygène et formation de sel double d'hyperoxyfluorure de titane et de fluorure d'ammonium (Piccini) ([438]).
— TiF^3, $2AzH^4F$. — Il s'obtient en versant une solution de fluorure d'ammonium dans une solution de trichlorure de titane (Piccini) ([438]).

Chlorures d'ammonium et de titane. — Ils se forment par la

([428]) Topsoë et Christiansen. Jahresb. 138-1873. — ([429]) Truchot. C. R. **100**-794-1885. — ([430]) Knop. Chem. Centr. Bl. 404-1858. — ([431]) Karsten. An. Ph. Ch. Pogg. **6**-357-1826. — ([432]) Pribram. Jahresb. 193-1866. — ([433]) Souchay. Jahresb. 229-1872. — ([434]) Struckmann. An. Chem. Pharm. Lieb. **94**-345-1855. — ([435]) Liebig. An. Chem. Pharm. Lieb. **94**-375-1855. — ([436]) Berzélius. An. Ph. Ch. Pogg. **4**-1-1825. — ([437]) Marignac. An. Min. (5)-**15**-238-1859. — ([438]) A. Piccini. C. R. **97**-1064-1883; Ber. Chem. Gesell. **18**-257-1885; Gazzet. ch. Ital. **14**-

[*A. HÉBERT.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

distillation sèche du chlorure de titane ammoniacal. Ce sont des sublimés blancs, solubles dans l'eau et de formules : $TiCl^4.3AzH^4Cl$ et $TiCl^4.6AzH^4Cl$ (H. Rose, Merz) ([439-440]).

Chlorotitanate d'ammonium $(AzH^4)^2TiCl^6+2H^2O$. — Ce composé prend naissance par agitation d'une solution de tétrachlorure de titane dans l'acide chlorhydrique fumant avec du chlorure d'ammonium. C'est un précipité cristallin, blanc, instable à l'air (Rosenheim et Schütte) ([441]).

Bromotitanate d'ammonium $(AzH^4)^2TiBr^6+2H^2O$. — Il se forme d'une façon analogue au chlorotitanate. Cristaux rouge foncé, décomposables à l'air (Rosenheim et Schütte) ([441]).

Fluorure d'ammonium et oxyfluorure de titane TiO^2F^2, $3AzH^4F$. — En lavant à l'alcool le précipité de tétrafluorure de titane et le trifluorure d'ammonium (obtenu par le trichlorure de titane et de fluorure d'ammonium) et en l'exposant à l'air, la couleur violette de ce corps devient jaune par absorption d'oxygène; on fait cristalliser le corps dissous dans l'eau; il se dépose en aiguilles.

On peut encore précipiter une solution d'oxyde de titane TiO^2 dans l'acide sulfurique, oxydée par l'eau oxygénée, par du fluorure d'ammonium.

Il se forme encore par l'acide fluorhydrique, le fluorure de titane et l'eau oxygénée, ou par l'action de l'eau oxygénée sur le fluotitanate d'ammonium suivie d'une addition de fluorure d'ammonium.

Octaèdres jaunes, solubles dans l'eau; l'ammoniaque précipite la solution orange, obtenue dans l'acide sulfurique, en jaune clair (Piccini) ([442]).

— $2TiO^2F^2$, $3AzH^4F$. — Ce corps se forme dans la préparation précédente, quand le fluorure d'ammonium fait défaut. Pour le préparer, on ajoute un excès d'hydrate d'hyperoxyde de baryum à une solution à 5 pour 100 d'acide titanique, on filtre et l'on ajoute de l'ammoniaque étendue jusqu'à ce que le précipité ne se dissolve plus; on additionne d'une solution concentrée de fluorure d'ammonium sursaturée d'ammoniaque; on filtre et l'on fait cristalliser dans le vide.

On obtient ainsi des aiguilles prismatiques, jaunes (Piccini) ([442]).

— $(AzH^4)^2O^2$, TiO^3, H^2O^2. — Ce composé se produit lorsqu'on agite du superoxyde de titane TiO^3 avec de l'eau oxygénée; on ajoute un excès d'ammoniaque et l'on précipite, par l'alcool, des prismes jaunes, assez stables à l'air, dissociables en solution aqueuse en dégageant de l'oxygène; ils détonent à une faible chaleur.

Sulfate d'ammonium et de titane $(AzH^4)^2SO^4, TiOSO^4+H^2O$.

58-1884 et **16**-104-1886. — ([439]) H. Rose. An. Ph. Ch. Pogg. **16**-57-1829; **24**-109-1832. — ([440]) Merz. Handb. anorg. ch. Gmelin Kraut (2)-**2**-28-1894. — ([441]) Rosenheim et Schütte. Z. anorg. Ch. **26**-239 et 249-1901. — ([442]) Piccini. C. R. **97**-1064-1885; Jahresb. 407-1885; 548-1885; Ber. Chem. Gesell. **21**-1501-1888; **18**-697-1885; Chem. Centr. Bl. **1**-828; Gazzet.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Ce sel se forme par addition de sulfate d'ammonium à une solution d'acide titanique dans l'acide sulfurique concentré. Aiguilles blanches (Rosenheim et Schütte) (441).

Fluozirconates d'ammonium $(AzH^4)^2ZrF^6$. — Il peut être formé à partir des composants.

Cristaux rhombiques isomorphes avec le sel de potassium, stables à 100°, décomposables au rouge en donnant du fluorure d'ammonium (Marignac) (444).

— $(AzH^4)^3ZrF^7$. — Il se forme à partir des composants en présence d'un grand excès de fluorure d'ammonium. Cristaux réguliers, stables à 100° (Marignac) (444).

Fluorures d'ammonium et d'étain $2AzH^4F, SnF^4$. — Marignac a préparé ce sel par l'action de l'acide fluorhydrique sur le stannate d'ammonium. Il cristallise dans le système rhomboédrique (445).

— $4AzH^4F, SnF^4$. — Marignac a obtenu ce composé en prismes à base rhombe, par addition d'ammoniaque, puis d'acide fluorhydrique à la solution du sel précédent.

Chlorures d'ammonium et d'étain. — On a décrit les composés suivants qui renferment le bichlorure :

— $2AzH^4Cl\,SnCl^2, H^2O$, décrit par Proust (446), étudié par Rammelsberg (447).

— $2AzH^4Cl, SnCl^2, 2H^2O$, formé par union des deux chlorures (Remsen) (448).

— $4AzH^4Cl, SnCl^2, 5H^2O$, préparé par Poggiale; il est décomposé par l'eau (449).

— $AzH^4Cl, SnCl^2, H^2O$, qui donne des cristaux soyeux (Remsen).

La combinaison suivante renferme le tétrachlorure :

— $2AzH^4Cl, SnCl^4$. — On obtient ce chlorure, en mélangeant les solutions concentrées des deux chlorures qu'il renferme (450).

Les cristaux octaédriques formés sont solubles dans 3 parties d'eau à 15° et décomposables à l'ébullition. Ils peuvent être sublimés (Wittstein). D : 2, 390 (Jörgensen).

Bromure d'ammonium et d'étain. — On a décrit les combinaisons suivantes :

— $2AzH^4Br, SnBr^2$, composé formant des octaèdres réguliers (Topsoë).

— $AzH^4Br, SnBr^2, H^2O$. — Ce sel a été obtenu par Remsen.

— $2AzH^4Br, SnBr^2, H^2O$. — (Remsen).

ch. Ital. **14**-38-1883; Atti Ac. Lincei 682-1885; Z. anorg. Ch. **10**-458-1895. — (445) Dammer. Supp. 380-1893. — (444) Marignac. An. Ch. Ph. (3)-**60**-257-1860; Jahresb. 137-1860; J. prakt. Ch. **80**-426-1860. — (445) Marignac. An. Min. (5)-**15**-224-1859. — (446) Proust. J. Chem. Ph. Gehlen **1**-249. — (447) Rammelsberg. Handb. Kyst. Chem. 212-1855. — (448) Remsen. Am. Chem. J. 89-1892. — (449) Poggiate. C. R. **20**-1182-1849. — (450) Bolley. An. Chem. Pharm.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

— $2AzH^4Br, SnBr^4, 6H^2O$. — Ce bromure forme des cristaux jaunes. Il a été isolé par Leteur ([451]).

Iodures d'ammonium et d'étain. — L'iodure AzH^4I, SnI^2 a été décrit par Boullay. L'iodure $AzH^4I, 2SnI^2, 5H^2O$ est en aiguilles vertes décomposables par l'eau (Boullay, Personne).

Stannate d'ammonium $(AzH^4)^2Sn^2O^5$. — Ce sel a été obtenu sous forme d'une gelée jaune, par Berzélius et par Maberg ([452]).

Sulfostannate d'ammonium $(AzH^4)^2S, 6SnS^2, 6H^2O$. — Ditte a préparé ce composé, cristallisé, par l'action de l'étain sur les polysulfures d'ammonium ([453]).

Carbonate d'ammonium et d'étain $(AzH^4)^2C^3O, 2SnCO^3, 3H^2O$. — Deville a préparé ce sel en prismes hexagonaux blancs, en partant du chlorure stanneux et du bicarbonate d'ammonium ([454]).

Thiosulfate d'ammonium et de potassium $K(AzH^4)S^2O^3$. — Ce sel prend naissance par le mélange des deux sels qui le composent; il se dépose en cristaux monocliniques (Fock et Klüss) ([206]).

Sulfate d'ammonium et de potassium $K^7(AzH^4)^2H^5(SO^4)^6, 4H^2O$. — Ce sulfate double se trouve dans le guano où il constitue la taylorite et la guanovulite (Zöller, Wibel, Link, Schiff) ([455 à 458]).

Pyrophosphate d'ammonium et de potassium $K^2AzH^4HP^2O^7 + 1/2H^2O$. — On l'a préparé par action de l'ammoniaque sur le pyrophosphate de potassium $K^2H^2P^2O^7$.

Il se présente en aiguilles brillantes à réaction alcaline; la solution perd de l'ammoniac par la chaleur (Schwarzenberg) ([295]).

Pentamétaphosphate d'ammonium et de potassium $K^4(AzH^4)(PO^3)^5$. — Tables hexagonales.

Décamétaphosphate d'ammonium et de potassium $K^9(AzH^4)(PO^3)^{10}$. — Ce sel est très peu soluble.

Amidophosphate d'ammonium et de potassium $PO(OK)(OAzH^4)AzH^2$. — Ce sel a été préparé par Stokes ([302]).

Vanadate d'ammonium et de potassium $K^2V^4O^{11} + (AzH^4)^2V^6O^{16} + 9H^2O$. — Il se prépare en ajoutant une solution acétique de silicate de potassium à une solution acétique de vanadate d'ammonium et en évaporant dans le vide. Prismes rouges ([347]).

A. Hébert,
Chef adjoint des travaux chimiques à l'École Centrale.

Lieb. **39**-100. — ([451]) Leteur. C. R. **113**-540-1891. — ([452]) Moberg. Dissertation, 1838. — ([453]) Ditte. C. R. **95**-641-1882. — ([454]) Deville. An. Ch. Ph. (3)-**45**-456-1852. — ([455]) Zöller. Chem. Centr. Bl. 553-1874. — ([456]) Wibel. Ber. Chem. Gesell. **7**-394-1874. — ([457]) Link. An. Crell. (1)-29-1796. — ([458]) Schiff. An. Chem. Pharm. Lieb. **107**-85-1858.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

INDUSTRIE DE L'AMMONIAQUE ET DES SELS AMMONIACAUX

I. — ORIGINES INDUSTRIELLES DE L'AMMONIAQUE

1. Les matières de vidange. — Les matières de vidange renferment de nombreux produits azotés. Au premier rang, et représentant 90 à 92 pour 100 de ces produits, se trouve l'urée; à côté de cette urée, il convient de signaler les acides urique et hippurique, la créatine, la créatinine, la xanthine, etc.

On sait que l'urée, sous l'influence d'une fermentation bactérienne, se transforme intégralement en carbonate d'ammoniaque; l'extraction de son azote à l'état d'ammoniaque est chose simple: les autres produits sont plus résistants et ne dégagent leur azote à l'état d'ammoniaque, qu'en présence de la chaux à l'ébullition.

Si, dans les fosses fixes, l'urine arrivait non mélangée d'eau, et si elle n'était pas exposée aux infiltrations du dehors, on pourrait en retirer de 7 à 8 kg d'ammoniaque au mètre cube. Mais les additions d'eau, les infiltrations en abaissent le titre d'une façon considérable. Dans les fosses les plus étanches, on récolte des liquides qui ne donnent au mètre cube que $5^{kg},6$ à $4^{kg},4$ d'ammoniaque, soit de 14 à 17 kg de sulfate, et souvent, dans les mauvaises fosses, on descend au chiffre de $2^{kg},500$ d'ammoniaque, c'est-à-dire de 10 kg de sulfate au mètre cube.

Pour qu'une usine ait intérêt à s'établir dans une ville, il faut qu'elle puisse disposer de 50 000 à 100 000 m^3 par jour, suivant la concentration des liquides qu'elle est appelée à traiter. On compte un mètre cube d'eaux-vannes, *concentrées à 5 ou 4 kg d'ammoniac* AzH^3, par habitant et par an; cette quantité représente donc 50 à 100 000 habitants.

D'après Léon Guillet(1), la production du sulfate d'ammoniaque, au moyen des matières de vidange, s'élève annuellement à 8800 tonnes.

2. La houille. — La houille, soumise soit à la distillation, soit à la combustion, dégage une partie de son azote à l'état de sels ammoniacaux volatils.

L'industrie est donc en mesure de récupérer l'ammoniaque dans les usines à gaz, dans les cokeries, dans les hauts fourneaux, dans les foyers gazogènes. Nous étudierons successivement ces quatre producteurs d'ammoniaque.

a). **Usines à gaz.** — Les usines à gaz récoltent les sels ammoniacaux :

1° Dans le barillet, c'est-à-dire dans le large tuyau, à moitié rempli

(1) Léon Guillet. IVe Congrès de ch. appl. I-330.

[L. LINDET.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

d'eau, qui court le long de la batterie des fours; 2° dans les tuyaux d'orgue verticaux ou horizontaux, où les goudrons et l'eau entraînée se condensent; 3° dans les *scrubbers*; les scrubbers proprement dits, c'est-à-dire les colonnes verticales, sont maintenant à peu près abandonnés : ils s'encombraient trop facilement de goudrons. Aujourd'hui, on arrête les goudrons au moyen de condensateurs à chocs et on lave les gaz, soit dans un tambour horizontal à moitié rempli d'eau, divisé en compartiments perpendiculaires à l'axe, et dans lesquels se meuvent des agitateurs (Standard Washing, Standard Scrubbers, système Kirkham), soit dans une véritable colonne à plateaux (laveur Klœnne); le scrubber emploie de 45 à 50 litres d'eau par tonne de houille; 4° dans les matières d'épuration (mélange de Lamming), où les sels ammoniacaux sont retenus par le sulfate de chaux. Lorsque ces matières sont devenues impropres à absorber les impuretés du gaz, on les lave pour en extraire les sels ammoniacaux. Aujourd'hui, depuis l'adoption dans les grandes usines de scrubbers puissants, les matières d'épuration n'ont plus à retenir l'ammoniac.

Dans la fabrication du gaz d'éclairage, comme dans la fabrication du coke métallurgique, une partie de l'azote contenue dans la houille se dégage soit à l'état d'ammoniac, soit à l'état d'azote gazeux, soit enfin à l'état de cyanogène. Mais la décomposition est loin d'être complète et il reste dans le coke, peut-être sous la forme de paracyanogène, la moitié de l'azote que la houille renfermait. Voici d'ailleurs les chiffres obtenus, d'un côté par Foster (1), d'un autre par Knublauch (2) :

	Pour cent de l'Azote total	
	Charbon anglais (Foster).	Charbon allemand (Knublauch).
Azote à l'état d'ammoniac.	11 à 17	10 à 14
— à l'état libre.	31 à 56	45 à 57
— à l'état de cyanogène. . . .	0,5 à 1,5	1,5 à 2
— restant dans le coke.	45 à 68	41 à 56
— condensé dans le goudron. .	»	1 à 3

L'ammoniac, qui seul nous intéresse ici, se dégage à l'état de carbonate d'ammonium, dissocié naturellement à la température où il est émis et dont les deux gaz se recombinent par la condensation. Elle se dégage également à l'état de sulfhydrate et de sulfocyanure d'ammonium.

La proportion de ces différents sels d'ammonium dans les eaux ammoniacales varie avec la nature du charbon, ainsi que le prouvent les analyses suivantes, dues à Gerlach[3], comptées en kilogramme d'AzH^3 par mètre cube. (Ces eaux sont spécialement concentrées.)

(1) Foster. Chem. Soc. 105-1883.
(2) Knublauch. Stahl und Eisen. 16-8.
(3) Weill-Gœtz et Deson. Traitement des eaux ammoniacales. Strasbourg 27-1889.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

	Charbon de Saxe.		Charbon de la Ruhr.	Charbon de la Sarre.	
	I	II		I	II
Carbonate et bicarbonate d'ammonium	5,60	9,15	55,67	33,76	5,86
Hyposulfite d'ammonium	1,04	1,62	5,03	2,07	0,30
Sulfure d'ammonium	0,34	0,64	6,22	2,47	1,45
Sulfate d'ammonium	0,46	0,86	1,52	4,92	1,95
Chlorure d'ammonium	30,49	17,12	3,74		
Ammoniac total	12,09	9,40	18,12	15,22	9,51

Les eaux ammoniacales du gaz renferment des doses très variables d'ammoniac. Celles qui sont obtenues sans le secours de scrubbers ne marquent pas plus de 2° Bé; l'emploi des scrubbers, bien construits et bien conduits, permet d'obtenir des eaux à 7° Bé en été et 9° en hiver. Or, on compte $0^{kg},700$ d'Az H^3, soit $2^{kg},500$ de sulfate par mètre cube et par degré Bé. On peut donc dire que les eaux ammoniacales renferment depuis $1^{kg},400$ jusqu'à $7^{kg},700$ d'ammoniac au mètre cube, soit de 5 à 30 kg de sulfate.

La quantité d'ammoniac, fournie par la distillation d'une tonne de houille, dépend naturellement de la richesse de celle-ci en azote. Foster a annoncé qu'une houille à 1,55 pour 100 d'azote donnait 2 kg à $2^{kg},6$ d'ammoniac à la tonne. Des expériences plus récentes, dues à Knublauch (*loc. cit.*), montrent que le rendement varie entre $1^{kg},4$ à $4^{kg},6$ par tonne et s'élève même à $7^{kg},2$ avec certaines houilles.

			Ammoniac par tonne de houille.
Allemagne	Westphalie	Charbon à gaz	$2^{kg},4$ à $2^{kg},6$
		Cannel coal	$1^{kg},8$ à $1^{kg},9$
		Charbon à coke	$2^{kg},3$ à $3^{kg},0$
	Haute-Silésie	Charbon à gaz	$2^{kg},9$ à $4^{kg},0$
	Basse-Silésie	Charbon à gaz	$1^{kg},7$ à $1^{kg},9$
		Charbon à coke	$1^{kg},9$ à $2^{kg},0$
	Saare	Charbon à gaz	$1^{kg},9$ à $2^{kg},4$
		Charbon à coke	$1^{kg},6$ à $1^{kg},9$
Angleterre, charbon à gaz			$2^{kg},7$ à $4^{kg},6$
Ecosse			$1^{kg},4$ à $2^{kg},0$
Belgique			$1^{kg},6$
Moravie, charbon à coke			$2^{kg},0$ à $3^{kg},4$
Bohême			$1^{kg},4$ à $2^{kg},0$
Russie			$2^{kg},0$
Amérique du Nord			$1^{kg},7$ à $2^{kg},8$
Amérique du Sud			$3^{kg},3$
Italie			$6^{kg},6$ à $7^{kg},2$

Cooper, en 1882, a proposé d'ajouter à la houille pendant sa distillation une certaine quantité de chaux, représentant environ 2,5 pour 100 de son poids. Cette addition aurait pour effet d'augmenter le rendement en ammoniac de 50 pour 100.

D'après Knublauch[1], l'augmentation du rendement en ammoniac serait de 20 pour 100; mais le pouvoir éclairant s'en trouve diminué.

(1) Weill-Gœtz et Deson (*loc. cit.*, p. 8).

[L. LINDET.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Schilling[1], de son côté, a fait voir que cette augmentation varie avec la houille distillée, ainsi que le montre le tableau suivant :

		HOUILLE DE					
		Silésie.	Westphalie.	Bohême.	Angleterre.	la Sarre.	la Saxe.
AzH^3 fourni par 1000kg de houille	sans chaux	2,84	2,48	2,57	1,89	1,88	0,94
	avec chaux	2,89	2,76	2,27	2,47	2,09	1,75
Accroissement de AzH^3 par l'addition de chaux % de l'AzH^3 totale.		+4,9	+11,5	−4,2	+30,7	+11,2	+84,4

		SCHISTE.	LIGNITE.
AzH^3 fourni par 1000kg de houille. . . .	sans chaux	2,21	1,29
	avec chaux	2,29	1,26
Accroissement de AzH^3 par l'addition de chaux % de l'AzH^3 totale.		+3,6	−2,5

Enfin, il nous semble intéressant de dire comment se répartit l'ammoniac aux différents postes de la condensation. Nous résumons ici les résultats d'un travail poursuivi par Weil-Goetz et Desor (2) dans une usine de Hollande.

	GRAMMES d'ammoniac par 100mc de gaz.	TEMPÉRATURE en degrés C.
Gaz à la sortie du barillet	535	50°
— du 1er condenseur. . .	525	55°
— du 2e condenseur. . . .	275	25°
— du 3e condenseur. . .	165	22°
— du 4e condenseur. . .	110	20°
— du scrubber.	17,5	20°
— d'un condenseur à choc.	17,0	19°
— d'un laveur Klœmne. .	5,5	20°

b) **Cokeries.** — La récupération des sous-produits dans les fabriques de coke ou cokeries est une source d'ammoniac plus considérable encore que la récolte de ces sous-produits dans l'industrie du gaz d'éclairage.

Nous n'avons pas à entrer ici dans la description des fours à coke. Les appareils de condensation qui sont adoptés soit aux anciens fours, soit à des fours chauffés extérieurement, Carvès, Simon-Carvès, Hofmann-Otto, Semet-Solvay, Bauer, etc., comportent : 1° une série de condensateurs refroidis, à l'air en hiver, à l'eau froide en été; — 2° une série de condensateurs à chocs pour les goudrons; — 3° une série de Scrubbers souvent verticaux dans lesquels on envoie de l'acide sulfurique (celui-ci ne pourrait être employé dans la fabrication du gaz sans diminuer le pouvoir éclairant). P. Mallet a fait usage de colonnes en grès munies de plateaux en grès également. L'acide sulfurique est délivré à 52° de façon à tenir le sulfate en solution; on sature l'excès de l'acide sulfurique par l'ammoniac de distillation. Au sortir de ces appareils, les gaz qui se sont débarrassés de leur ammoniac pénètrent dans le four par des

(1) Lunge. Die industrie der Steinkohlentheers und ammoniaks.
(2) Weill-Gœtz et Desor (*loc. cit.*, p. 65).

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

tuyères ; là, ils sont brûlés au contact de l'air qui a été échauffé dans son passage à travers les briques du récupérateur, celui-ci étant, comme d'ordinaire, porté à haute température par les gaz chauds de la combustion.

c) **Hauts fourneaux.** — La combustion du coke, dans le haut fourneau, peut donner également une certaine quantité d'ammoniac qu'il y a intérêt à récupérer. Aussi William Frec a-t-il proposé d'adopter des appareils de condensation aux gueulards des hauts fourneaux. Le procédé qui fonctionne en Écosse n'est pratique qu'à la condition d'employer de la houille *crue*, c'est-à-dire un charbon qui, comme le *splint-coal*, n'adhère pas aux parois, ne colle pas.

d) **Les gazogènes.** — Les belles études de Mond et celles de Bourgois et Lencauchez ont montré le parti que l'on peut tirer de la récupération de l'ammoniac dans les gazogènes, dont la verrerie et la métallurgie usent aujourd'hui si largement.

Le problème consiste à faire marcher ces gazogènes à la température la plus basse possible, en présence de la vapeur d'eau surchauffée à 250-300°, de façon à ne pas atteindre la température à laquelle l'azote de la houille se dégagerait à l'état de gaz azote et à former de l'ammoniac en même temps que de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone. Les appareils Bourgois et Lencauchez, destinés à la récupération, comprennent une colonne à plateaux en tôle, où l'eau tombe en cascade, une autre colonne en fonte avec chicanes en pichpin, desservie par de l'eau additionnée d'acide sulfurique, enfin une colonne de sûreté.

Ces appareils permettent, d'après les inventeurs, d'obtenir environ 4 kg d'ammoniac à la tonne, soit 15 à 16 kg de sulfate, c'est-à-dire deux fois ce que l'on obtient dans les usines à gaz ou dans les cokeries.

La production d'ammoniac des usines à gaz et des cokeries est impossible à évaluer exactement. L. Guillet (*loc. cit.*) estime que les premières livrent annuellement 15 à 25 000 tonnes de sulfate, et les secondes 6000 tonnes.

3. **La tourbe.** — On a proposé, à plusieurs reprises, de distiller la tourbe comme on distille la houille ; Lencauchez a fait autrefois une étude très complète de la question qui n'a pas jusqu'ici donné des résultats industriels satisfaisants.

Roux vient cependant de faire breveter un nouveau procédé de distillation dans des cornues chauffées à l'électricité, c'est-à-dire à une température bien déterminée et constante, capable de fournir des produits de qualités et de quantités identiques.

Le rendement serait de 56 à 58 kg de sulfate d'ammoniaque à la tonne de tourbe sèche, c'est-à-dire une quantité quadruple de celle obtenue dans les usines à gaz.

4. **Les os.** — La fabrication du noir animal, c'est-à-dire la carbonisation des os, donne naissance à un dégagement d'ammoniac prove-

[L. LINDET.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

nant de la dislocation de la molécule azotée, c'est-à-dire de l'osséine.

Les os, dégraissés et concassés, sont introduits dans des cornues en fonte et en terre réfractaire, de forme méplate et disposées verticalement.

A côté de l'orifice de chargement, est disposé un tube qui conduit les produits de la distillation dans un barillet, à demi rempli d'eau, puis dans un scrubber. Les eaux ammoniacales sont séparées de la couche sous-nageante, goudronneuse, et sont transformées en sulfate d'ammonium par les mêmes procédés que ceux employés vis-à-vis des eaux-vannes et des eaux du gaz.

100 kg d'os fournissent $1^{kg},5$ à $1^{kg},8$ d'ammoniac, soit 6 à 7 kg de sulfate.

5. **Les vinasses de betteraves.** — Vincent a imaginé de pyrogéner en vase clos les vinasses de la distillerie de betteraves. On obtient, dans ce cas, des eaux impures, goudronneuses, dans lesquelles se trouvent des sels ammoniacaux et des sels de méthylamine. C'est de ces dernières que Vincent extrayait le chlorure de méthyle.

II. — LA FABRICATION DU SULFATE D'AMMONIUM

1. **Au moyen des matières de vidange.** — Les premiers industriels qui, comme Lencauchez (1858), se préoccupèrent de traiter les matières de vidange, avaient soin de laisser celles-ci se décanter; les liquides étaient évacués au moyen de vannes; de là, le nom d'eaux-vannes sous lequel ces produits sont connus. Mais la décantation est chose difficile, à cause des bulles gazeuses que dégage la fermentation, et Lencauchez lui-même, en 1869, modifia son procédé : il proposa de distiller la matière *tout venant*, en présence de la chaux, qui décomposait l'urée et les autres matières azotées; le dépôt calcaire était aisément décanté, puis desséché.

Bilange installa à l'usine municipale de Bondy, tandis que Kuentz établit au dépotoir de Versailles, un procédé basé sur la décantation préalable des matières de vidange, soit au moyen de la chaux, soit au moyen d'autres réactifs (sels de fer, d'alumine, phosphate acide de chaux, etc.); les eaux étaient distillées et les parties solides réchauffées en présence de la chaux, et passées aux filtres-presses; l'ammoniac, qui se dégageait pendant ce réchauffage, était dirigé vers la colonne à eaux-vannes : 100 m^3 de matières de vidange donnaient 75 m^3 d'eaux claires, décantées et 25 m^3 de dépôt, représentant 6 à 7000 kg de tourteaux à 50 pour 100 d'eau et à 3,5 pour 100 d'azote.

L'analogie que présentent les colonnes à distiller l'ammoniaque et les colonnes à distiller l'alcool nous dispense de donner ici une description détaillée de la façon dont travaillent les premières. Qu'il nous suffise de rappeler que toute colonne est divisée en tronçons ou plateaux, qui constituent autant d'appareils distillatoires séparés.

Le plateau, proprement dit, est percé de un ou plusieurs orifices, à

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

bords relevés de façon à maintenir, à sa surface, une couche de liquide; chaque orifice est recouvert d'une calotte, en général surbaissée, qui ne touche pas le plateau, en sorte que les vapeurs provenant de l'un des plateaux viennent frapper contre la partie inférieure de la calotte et barbotent dans la couche de liquide étalée sur le plateau immédiatement supérieur. Les plateaux communiquent entre eux par des tubes de retour, qui, élevés sur l'un des plateaux à la hauteur du niveau du liquide, plongent dans le liquide du plateau inférieur.

C'est par ces trop-pleins que les matières, pénétrant au sixième ou septième plateau, à la partie supérieure de la colonne, descendent de plateau en plateau, pour s'écouler dans une bâche à l'état de *vinasses*. Un serpentin de vapeur détermine, dans cette bâche, l'ébullition de celles-ci et établit le régime de distillation. Quant au gaz ammoniac et au carbonate d'ammonium, enrichis de plateau en plateau, ils remontent la colonne et sortent concentrés et asséchés du plateau supérieur.

Une des premières colonnes, qui ait servi à faire ce travail, a été imaginée par Margueritte et Sourdeval et a fonctionné en 1864 à Bondy. Mais elle avait l'inconvénient de ne pas recueillir l'ammoniac provenant des sels fixes, et de ne pas produire, au dernier plateau, l'ammoniac assez sec, pour fournir directement avec l'acide sulfurique du sulfate cristallisé.

La colonne Lair (fig. 1), dont l'invention a constitué un très grand progrès, réalise par une addition ménagée de chaux la décomposition des sels fixes, sulfates et chlorures provenant des matières employées à la désinfection, ainsi que celle des matières azotées autres que l'urée, elle fournit de l'ammoniaque et du carbonate entraînant le minimum de vapeur d'eau et, enfin, permet d'échauffer les eaux-vannes qui entrent dans la colonne au moyen des vinasses chaudes qui en sortent.

Les eaux-vannes arrivent en A dans le bas du réchauffeur R, où elles circulent intérieurement aux tubes, passent dans le réchauffeur R′ par le tube *a*, et sortent par le tube *b*; elles entrent en haut de la colonne, et, en tombant en cascades de plateau en plateau, s'épuisent en ammoniaque. Vers le neuvième plateau les vinasses sont débarrassées de leurs sels volatils, mais elles contiennent encore des sels fixes. On injecte alors par le tube *f* une quantité mesurée de lait de chaux. Les vinasses chaudes, débitées du bas de la colonne, passent dans deux débourbeurs B, B′. Les boues, entraînées par les vinasses, s'écoulent d'une façon continue du tube C dans la caisse beaucoup plus large du débourbeur; là, elles perdent leur force vive et se déposent. Dans le second débourbeur, le même effet se produit, et les vinasses, tout à fait claires, peuvent maintenant circuler à l'extérieur des tubes des réchauffeurs, en passant par les tubes *c* et *d* sans encrasser sensiblement la surface de ces tubes, pour enfin sortir refroidies par le tube *e*.

L'ammoniaque et le carbonate d'ammonium sortent au sommet de la colonne par le tube D et se rendent au saturateur. Celui-ci est un bac

[L. LINDET]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

en bois doublé de plomb ou un bac en granit avec joints au soufre. Les vapeurs ammoniacales arrivent par un tube qui s'élargit en entonnoir ou par un tube percé de trous, ou enfin par un caisson, percé de trous également et formant barboteur. Le sulfate se forme, on le retire et on le met à égoutter sur une plate-forme inclinée, à moins qu'on ne le turbine. On renouvelle dans le bac l'acide sulfurique au fur et à mesure que

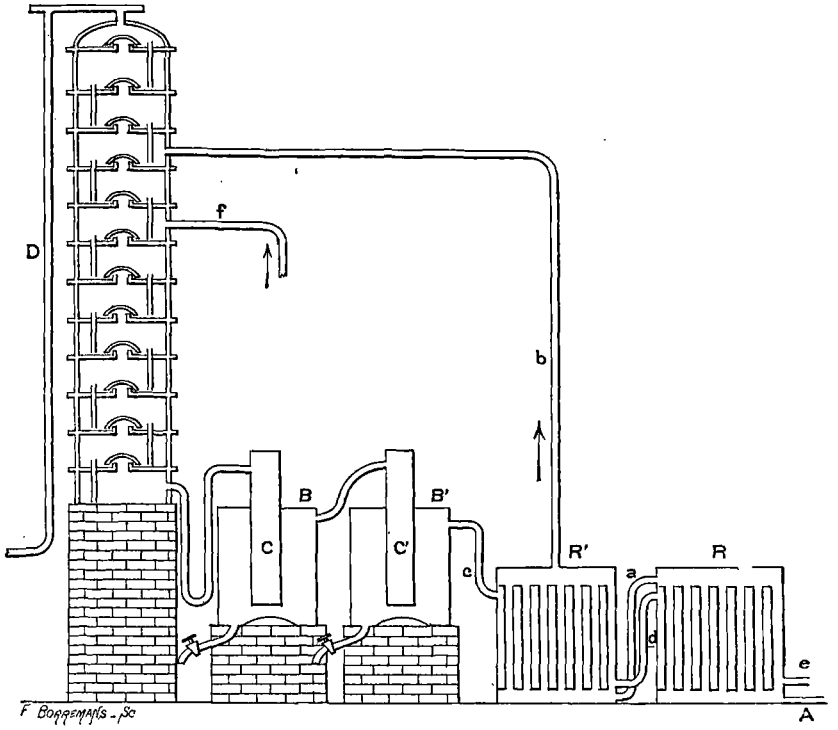


Fig. 1. — Schéma de la colonne Lair.

celui-ci se sature. Le liquide bouillant, si l'on veut obtenir de gros cristaux de sulfate, ne doit pas dépasser 33° B.

L'appareil Chevalet est composé par la superposition de trois à six bâches communiquant entre elles par des tubes de trop-plein, à la façon des plateaux de colonnes. Les eaux-vannes sont réchauffées autour du serpentin dans lequel circulent les vapeurs ammoniacales avant de se rendre au saturateur, puis elles passent à travers le jeu de chaudières, en tombant en cascades de haut en bas ; les vapeurs dégagées vont, comme dans une colonne, enrichir en ammoniac les liquides des bâches supérieures.

Paul Mallet, pour éviter les encrassements trop fréquents quand on distille la matière tout venant, a adapté sur les plateaux de la colonne

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

des agitateurs mécaniques qui tiennent continuellement les matières en suspension. Les matières de vidange, grossièrement débarrassées des débris, au moyen d'une grille, sont, comme dans la colonne Lair, échauffées par les vinasses dans un échangeur de température, puis dans un déflegmateur tubulaire, analogue à celui qui surmonte la colonne Champonnois en distillerie, puis elles descendent les plateaux.

Vers le milieu de la colonne, on injecte la chaux, et c'est à partir de ce moment surtout, que, pour éviter les obstructions, les plateaux sont munis d'agitateurs. Un débourbeur, basé également sur le ralentissement que subissent les liquides en passant d'un tuyau vertical dans une bâche plus large, permet de séparer les matières solides et d'envoyer les vinasses claires à l'échangeur. Les boues sont recueillies et passées au filtre-presse.

Nous retrouverons d'ailleurs plus loin cette même colonne adaptée à la production des eaux ammoniacales concentrées.

Cependant, ces boues ont une si faible valeur que, le plus souvent, on se contente de les laisser déposer dans des bassins. Les liquides sont de temps à autre évacués, ils ne renferment pas de matières fertilisantes et les boues sont, sur place, abandonnées à la dessiccation. Nous citerons à l'appui de ce qui vient d'être dit les analyses suivantes qui nous ont été communiquées par P. Mallet.

Résidus provenant d'une distillation de matières de vidanges en présence de la chaux, filtrées et séchées :

Matières organiques	14,86
Acide carbonique	17,50
Acide phosphorique (P^2O^5)	2,68
Acide sulfurique (So^3)	2,57
Silice insoluble	12,00
Chaux	44,78
Magnésie	1,44
Oxyde de fer et alumine	5,92
	99,55

Liquides provenant de la filtration précédente (par litre) :

Azote total	0gr,122
Azote ammoniacal	0gr,019
Acide phosphorique	traces.
Chaux	1gr,455
Potasse	0gr,883

2. **Au moyen des eaux ammoniacales du gaz.** — En 1841, A. Mallet a imaginé un appareil qui, pendant longtemps, a fonctionné dans nombre d'usines à gaz. Cet appareil se composait d'une série de quatre chaudières, munies d'agitateurs, disposées en gradins, la plus basse (n° 1) était chauffée à feu nu; celle qui venait ensuite (n° 2), chauffée par les chaleurs perdues du foyer de la première; les deux autres (nos 3, et 4) par les vapeurs issues des deux premières. Ces quatre chaudières, en effet, munies de tubes de barbotage, représentaient, en réalité, quatre flacons de Woolf.

[L. LINDET.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

C'est dans la chaudière n° 2 qu'arrivait l'eau ammoniacale préalablement réchauffée par un échangeur de température, alimenté par les vapeurs ammoniacales qui se dégageaient à l'extrémité de l'appareil, et c'est là qu'elles étaient additionnées de chaux. Quand le liquide de cette chaudière n° 2 était épuisé, on le faisait écouler dans la chaudière n° 1, dont la vapeur établissait ainsi le *régime* de distillation.

Dans la chaudière n° 3, on introduisait un peu d'eau pure pour assurer le barbotage. L'eau entraînée se déposait dans la chaudière n° 4, puis dans des appareils de condensation partielle, et l'ammoniaque suffisamment sèche se rendait aux bacs saturateurs.

A. Mallet, puis son fils, P. Mallet, ont modifié ces appareils tout en conservant le principe des chaudières superposées et en substituant aux pièces destinées à sécher les vapeurs ammoniacales, d'abord un réfrigérant tubulaire, puis une véritable colonne à plateaux.

D'autres appareils, répondant au même but, ont été construits par Chevalet en France, par Garcis, par Gruneberg et Blum, par Wunder, en Allemagne, etc. (voyez les traités de Vincent (Encyclopédie Frémy), ceux de Lunge, de Weill-Gœtz et Desort, déjà cités).

Dans la plupart de ces appareils, le travail est intermittent. On s'applique à le rendre aujourd'hui continu en faisant usage de colonnes, dans lesquelles on chasse les sels volatils d'ammoniaque; la vinasse passe ensuite dans des chaudières où elle est mélangée de chaux, et où elle se débarrasse des sels fixes. Dans les petites usines, surtout quand on se sert de houilles anglaises qui fournissent peu de sels fixes, on néglige cette seconde opération. On peut encore, comme l'a fait M. Audoin dans plusieurs des usines de la Compagnie Parisienne, employer des colonnes dans lesquelles on injecte à une hauteur déterminée la quantité de lait de chaux nécessaire pour la décomposition des sels fixes.

La substitution de la soude à la chaux, pour cette dernière opération, a l'avantage de mieux décomposer les sels fixes surtout le sulfocyanure. Elle est naturellement dispendieuse et ne s'exécute que dans les usines Solvay.

III. — LA FABRICATION DES EAUX AMMONIACALES CONCENTRÉES

L'emploi de l'ammoniaque dans la fabrication de la soude a profondément modifié l'aspect de cette industrie des sels ammoniacaux. Pour diminuer les frais de transport, il a fallu s'appliquer à faire, soit avec les eaux ammoniacales de la houille, soit même avec les matières de vidange, des eaux concentrées; et, comme le carbonate d'ammonium, relativement peu soluble, empêcherait de loger une grande quantité d'ammoniac sous un petit volume de liquide, on a imaginé de dissocier, pendant sa volatilisation, le carbonate d'ammonium, pour retenir le plus possible, dans les eaux de concentration, l'ammoniaque caustique et laisser échapper le gaz carbonique moins soluble. Cette manière de faire permet à d'autres sels volatils de se dissocier et l'on se débarrasse ainsi, par exemple, de l'hydrogène sulfuré qu'apporte le sulfhydrate d'ammonium. L'ammoniaque,

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

partiellement caustifiée, va se dissoudre dans l'eau et former les eaux dites concentrées.

Les analyses suivantes, exécutées sur des matières de vidange et dont nous devons les résultats à P. Mallet, montrent la différence de composition qu'offrent les eaux ammoniacales suivant que leur carbonate a été ou non dissocié.

EAUX DE VIDANGE (Usines de Versailles).

	Sans dissociation. D = 1,123	*Avec dissociation.* D = 0,950
AzH^3 par kilogramme . . .	125,54	162,48
CO^2 — . . .	156,45	20,82
H^2S — . . .	7,01	2 26
CO^2 par gramme d'AzH^3. .	1gr,250	0gr,128
H^2S par gramme d'AzH^3. .	0gr,055	0gr,013

Dans d'autres expériences, P. Mallet a obtenu, dans des eaux concentrées, comme rapport $\frac{CO^2}{AzH^3}$, de 0,52 à 1,05 au lieu de 1,20 à 1,35 que représentait le même rapport dans les eaux ammoniacales avant leur distillation.

Voici enfin à titre d'exemple la composition des eaux concentrées de quelques usines, d'après P. Mallet.

DÉSIGNATION DES ÉCHANTILLONS	1 KILOGRAMME CONTIENT					RAPPORT $\frac{CO^2}{AzH^3}$ vol.	RAPPORT $\frac{H^2S}{AzH^3}$ vol.
	AzH^3			CO^2	H^2S		
	Fixe.	Volatile.	Total.				
Eau concentrée d'Alençon.. . .	0,70	133,67	134.37	172,86	5,36	1,29	0,040
— de Beauvais . .	0,99	150,72	151,71	148.55	7,35	1,14	0,056
— de Cherbourg. .	2,59	211,02	213,61	225,74	26,30	1,07	0,124
— de Fontainebleau	1 10	174,72	145,82	159,31	5.67	1,10	0,039
— de Reims. . . .	2,00	120,35	122,35	124,03	7,37	1,03	0,061
— de Rennes . . .	0,55	205,48	204,01	164,80	54,90	0,81	0,171

1. Au moyen des eaux ammoniacales de la houille. — *a*) **Appareil Solvay** (fig. 2 et 3). — L'appareil Solvay, qui a été imaginé pour la concentration des eaux ammoniacales, comprend :

1° Une colonne horizontale qui reçoit les eaux ammoniacales préalablement additionnées d'une petite quantité de soude et préalablement caustifiées par dissociation, comme il a été dit plus haut. Cette colonne est formée d'une série de compartiments à travers lesquels cheminent les eaux ammoniacales qui se débarrassent peu à peu de leur ammoniac, tandis que circulent et barbotent, en sens inverse, les vapeurs ammoniacales qui s'en échappent; le régime de distillation est provoqué en queue de la colonne par une injection régulière de vapeur. Autrefois, le

[L. LINDET.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

barbotage avait lieu par de simples tubes plongeant à large ouverture. Aujourd'hui la société Solvay a adopté un autre dispositif, représenté dans la figure 2. Les cloisons séparatives des tronçons sont à triples parois formant deux conduits. Les liquides passent du tronçon III au tronçon II, puis au tronçon I, en suivant le chemin indiqué sur la figure par les flèches *garnies* et en traversant la conduite de gauche *c*. Quant aux vapeurs ammoniacales, elles circulent, comme le montrent les flèches *nues*, d'un tronçon au tronçon voisin par des canaux *b*, et reviennent en arrière par le conduit de droite *a*, en entraînant par le conduit de gauche *c* les eaux du compartiment précédent ;

2° *Un caustificateur* (B, fig. 3) où les eaux ammoniacales sont échauffées par les vapeurs ammoniacales, provenant de la colonne, et là, dissociées en ammoniaque et acide carbonique. Ce caustificateur est une colonne à plateaux, *g*, sur lesquels les eaux ammoniacales arrivant du laveur D par le tuyau *e* se répandent pour tomber en cascades de plateau en plateau par les tubes de retour *h*, et tomber finalement dans la bâche A', d'où elles s'écoulent dans la colonne horizontale dont il a été parlé. Les vapeurs, issues de cette colonne et enrichies de tronçon en tronçon, passent dans une série de serpentins *i*, disposés sur chaque plateau, et c'est la température de ces serpentins qui suffit à dissocier le carbonate d'ammonium des eaux ammoniacales ; en sorte que ces eaux ammoniacales, qui descendent les plateaux, conservent leur ammoniac et s'appauvrissent en acide carbonique. Celui-ci, ainsi que l'acide sulfhydrique, s'échappe du haut de la colonne par la tubulure *o* et le tube *p* ;

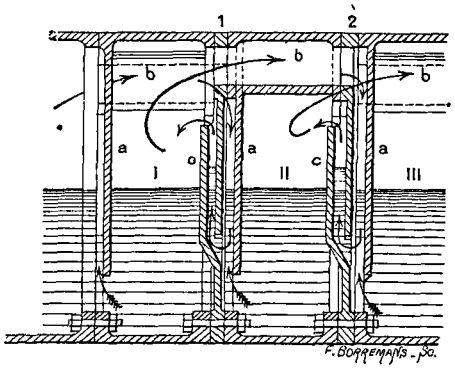


Fig. 2. — Appareil Solvay.
Tronçons de la colonne de distillation.

3° *Un laveur de gaz inertes* D qui reçoit l'acide carbonique et l'acide sulfhydrique, les lave de l'ammoniac qu'ils entraînent en les forçant à barboter dans les eaux ammoniacales mêmes ;

4° *Un absorbeur* C formé de cinq plateaux recouverts d'eau et dans lesquels barbotent, à travers des tubes *m*, les vapeurs ammoniacales qui ont traversé les serpentins *i* du caustificateur et le tube *f* ; les eaux concentrées s'écoulent dans l'éprouvette E où l'on en peut prendre la densité. La chaleur, dégagée par l'absorption de l'ammoniaque, est utilisée pour réchauffer les eaux ammoniacales qui circulent de bas en haut dans les serpentins *l*.

En résumé, les eaux ammoniacales, emmagasinées dans un réservoir K, et débitées par un régulateur H, s'échauffent dans les serpentins

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

de l'absorbeur, sortent en *l*, dans le laveur, passent ensuite par le tube *e*, dans les plateaux du caustificateur; là, elles sont échauffées une seconde fois au contact des serpentins *i*, elles descendent par les tubes de retour *h* et le tube *r*, dans la bâche A', ayant perdu la plus grande partie de leur acide carbonique pour s'écouler enfin à l'état de vinasse épuisée, à l'autre extrémité de la colonne.

Quant aux vapeurs ammoniacales, dégagées de la colonne, elles remon-

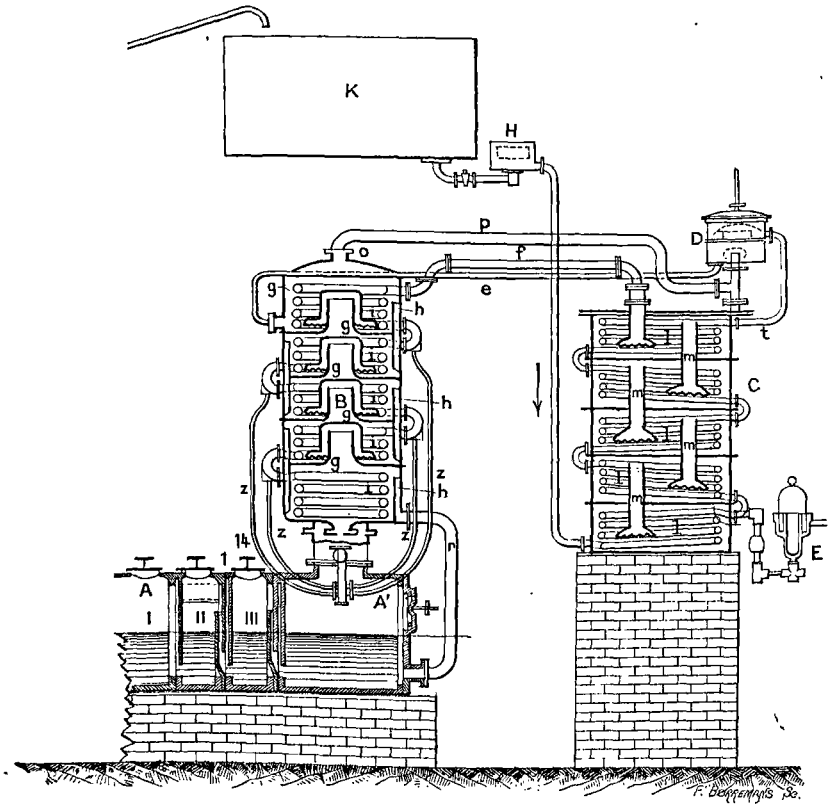


Fig. 3. — Appareil Solvay. Caustificateur et absorbeur.

tent les serpentins *i* du caustificateur; les liquides qu'elles abandonnent sont même ramenés à la bâche de la colonne par les tubes *z*; puis elles vont se condenser dans l'absorbeur et sortir concentrées par l'éprouvette.

b) **Appareil Mallet et Pagniez.** — Paul Mallet et Pagniez ont disposé d'une façon différente cet organe essentiel de tout appareil à concentration d'eaux ammoniacales où se fait la dissociation du carbonate d'ammoniaque.

[L. LINDET.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

L'analyseur dissociateur et réchauffeur de Paul Mallet et Pagniez (fig. 4) est une double colonne distillatoire à plateaux, dans laquelle il convient de distinguer la partie intérieure E et la partie extérieure D. Les liquides, qu'il s'agit de dissocier, arrivent en A, se répandent sur les plateaux H en tombant en cascades par les tubes de retour suivant la flèche *a*. Les gaz inertes, CO^2, H^2S, s'échappent dans les doubles parois des plateaux, en suivant les flèches *b*, pour sortir enfin par le tube B. Ces liquides sont échauffés, et, par conséquent, leur carbonate est dissocié, par la chaleur qu'apportent les liquides provenant de la condensation des vapeurs ammoniacales qui sortent de la grande colonne de concentration. Ces liquides sont logés dans la partie supérieure des tronçons intérieurs I, et, là, ils s'analysent à la façon ordinaire, c'est-à-dire que le barbotage s'exécute suivant les flèches *c*, et le retour, suivant les flèches *d*; le retour du dernier plateau amène des liquides si faibles en ammoniaque qu'on les mélange aux eaux ammoniacales mêmes du plateau extérieur correspondant. L'ammoniac de plus en plus concentré s'échappe en C et gagne les absorbeurs.

2. **Au moyen des matières de vidange.** — Paul Mallet est parvenu à fabriquer directement des eaux concentrées au moyen des matières de vidange tout venant. L'appareil comporte le dissociateur dont il a été question ci-dessus, et qui envoie l'eau ammoniacale en partie caustifiée dans la grande colonne. Celle-ci, qui est verticale, est divisée en deux parties. Dans la partie supérieure on analyse et l'on concentre l'ammoniac, qui, après avoir passé dans les plateaux intérieurs du dissociateur, gagne les absorbeurs, et en même temps la vinasse, qui s'écoule de cette partie de la colonne, se rend dans un malaxeur délayeur horizontal où elle est additionnée de chaux; l'ammoniac qui se dégage spontanément rejoint la partie supérieure de la colonne, et les liquides non encore épuisés vont tomber en cascades sur les plateaux de la partie inférieure de la colonne. Là, comme dans l'appareil P. Mallet, précédemment décrit, les matières sont maintenues en suspension par des agitateurs disposés sur chaque plateau. A la base de la colonne, est une hélice pour enlever les matières lourdes (sable, carbonate de chaux, etc.).

IV. — UTILISATION DES EAUX CONCENTRÉES OU DU SULFATE A LA FABRICATION DES PRODUITS AMMONIACAUX

1. **Alcali volatil.** — On utilise à cette préparation de préférence le sulfate d'ammonium; on le torréfie légèrement quand on se propose de fabriquer de l'ammoniaque pure pour les laboratoires et la pharmacie. On peut également prendre, comme matières premières, les eaux concentrées de la houille.

Les appareils, qui sont employés à cette fabrication, sont dus à Mallet, à Chevalet, à Elwert, à Weill-Goetz, à Gruneberg-Blum, etc.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

L'appareil Chevalet, que nous nous contenterons de décrire, comporte :

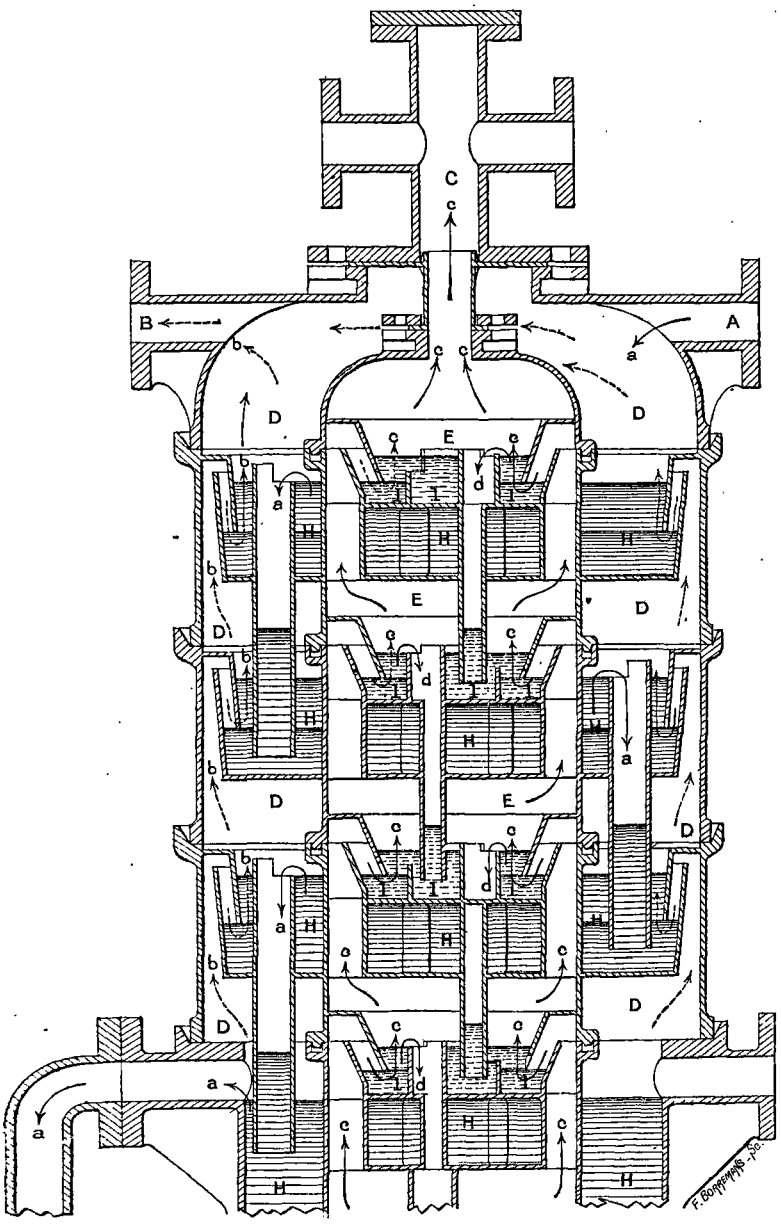


Fig. 4. — Appareil P. Mallet et Pagniez. Caustificateur.

1° Un bac dans lequel on procède, par une addition de chaux, à la

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

décomposition du sulfate dissous à la dose de 10 pour 100 ou du carbonate des eaux ammoniacales;

2° Une colonne dans laquelle sont envoyés les liquides décantés;

3° Deux analyseurs, placés au-dessus de la colonne, qui forcent les liquides les moins riches à retourner à la colonne;

4° Un vase rempli d'huile où l'ammoniac gazeux abandonne tout ou partie des hydrocarbures et des bases pyridiques;

5° Deux colonnes de noir animal ou de braise que traverse également l'ammoniac;

6° Deux flacons de Woolf refroidis par un serpentin ou une cuve de glace, où l'ammoniac se dissout.

2. **Ammoniac liquéfié.** — L'industrie de la liquéfaction du gaz ammoniac a été créée en France par Bardot frères.

La fabrication débute comme celle de l'ammoniac dissous. Mais il convient, pour faciliter la liquéfaction, de purifier au delà des précédentes limites le gaz ammoniac. Aussi lui fait-on traverser des vases remplis de chaux, de soude, d'huile, de charbon de bois fraîchement calciné. Puis, après l'avoir refroidi, on le liquéfie au moyen de pompes en le comprimant à 20 ou 30 kilogrammes suivant la température extérieure.

Les bouteilles dans lesquelles on loge l'ammoniaque liquide sont en acier forgé, éprouvées à 100 kg par centimètre carré.

3. **Chlorhydrate d'ammoniaque ou sel ammoniac.** — On peut, pour fabriquer du sel ammoniac cristallisé, mettre en présence du sel marin et du sulfate d'ammonium (procédé de la Cie Lesage), ou traiter le chlorure de calcium par le carbonate d'ammonium, c'est-à-dire par des eaux ammoniacales (procédé Lunge). Mais le procédé le plus répandu aujourd'hui consiste à saturer simplement les eaux ammoniacales concentrées par l'acide chlorhydrique. Il convient naturellement de prendre des précautions pour que, sous l'influence de la chaleur de la réaction et du dégagement de CO^2, il ne se produise pas une perte d'ammoniac: les deux liquides doivent arriver simultanément dans le bac en plomb destiné à la saturation, en quantité telle qu'il n'y ait jamais excès de gaz AzH^3. On peut, par précaution, laver les gaz qui s'échappent. La liqueur, légèrement acide, est évaporée, le chlorhydrate cristallise par refroidissement; il est séparé de ses eaux mères à la turbine.

Le chlorhydrate est, en général, présenté au commerce sous la forme de pains; ceux-ci sont obtenus par sublimation.

Le sel doit d'abord subir un grillage sur des plaques de fonte, de façon à détruire le sulfite et l'hyposulfite d'ammonium, les goudrons, etc.; puis il est introduit dans un vase en grès ou en fer, dont la partie supérieure porte une ouverture. Celle-ci laisse, au début du chauffage, échapper de la vapeur d'eau, l'air dilaté et une petite quantité de sel ammoniac; puis elle se bouche, et c'est sous pression que le sel ammoniac se sublime et prend l'aspect translucide et cohérent avec lequel il se pré-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

sente dans le commerce. Il faut, de temps à autre, réintroduire du sel ammoniac; pour cela, on est obligé de déboucher les orifices avec une mèche de vilebrequin.

Si l'on veut fabriquer du sel ammoniac gris, semblable à celui que l'on recevait autrefois d'Égypte, et qui était extrait des fientes de chameaux, on introduit, dans le vase de sublimation, un peu de matière grasse qui se décompose lentement et se mélange au produit sublimé.

Quand on fait usage de pots en fer, il faut gratter la couche supérieure du pain qui est couverte de rouille. On peut, pour éviter la présence du fer dans les pains de sel ammoniac, ajouter à celui-ci, avant sa sublimation, du phosphate acide de chaux ou du phosphate d'ammonium qui retient le fer sous une forme non volatile.

Le sel ammoniac à l'état cristallisé est employé spécialement pour monter des piles; le sel ammoniac, en pains, est réservé à la teinture et à l'impression sur étoffes, au décapage des métaux, etc.

4. **Nitrate d'ammoniaque.** — Ce sel se fabrique en saturant les eaux ammoniacales concentrées par l'acide nitrique. On doit suivre les précautions qui ont été indiquées plus haut à propos du chlorhydrate.

Le nitrate est employé dans la fabrication des poudres.

Les autres sels d'ammonium, carbonate, phosphate, etc., se préparent de la même façon; ils sont destinés au laboratoire et à la pharmacie et ne comportent pas une fabrication industrielle.

L. Lindet,
Professeur à l'Institut agronomique.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

SODIUM Na = 25,05

État naturel. — Le sodium est, de tous les éléments, un de ceux qui sont le plus répandus : il semble que sa présence ait été décelée partout où on l'a recherché. Non seulement il forme d'immenses gisements (*sel gemme, nitrate du Pérou et du Chili, cryolithe du Groenland, trona d'Égypte, urao de l'Amérique du Sud*), et existe en abondance à l'état dissous dans l'eau de la mer et d'un grand nombre de lacs (*chlorure, sulfate, carbonate, bromure, iodure, fluorure, arséniate, borax de l'Inde et du Thibet*), mais la plupart des roches en renferment de petites quantités(1) et sa présence a été signalée dans toutes les eaux (2). Les poussières de l'air, chargées d'une façon constante (3) de sel de soude, viennent aider encore à la diffusion de ce métal.

Le règne végétal offre des familles presque entières de plantes (*les Chénopodées, par exemple*) dont les cendres sont particulièrement riches en soude. Si certaines autres, par contre, ont des cendres qui paraissent tout à fait exemptes de sels de soude, et si ces sels n'exercent sur la vie végétale qu'une action très faible, comparée à celle des sels de potassium (Péligot) (4), cette action n'en existe pas moins : en l'absence de sels de soude, certaines plantes ne peuvent se développer normalement (Dassonville) (5). Les sels de soude paraissent également nécessaires à la vie animale, on les rencontre dans toutes les parties du corps des animaux, le plus souvent sous forme de carbonate, de phosphate, de chlorure ou de sels organiques.

Historique. — Malgré les indications de Roger Bacon (6) le sodium a été ignoré des anciens (7-8). Sa découverte, due à Humphry-Davy en 1807, fut annoncée à la séance du 19 novembre de la Société royale de Londres, en même temps que celle du potassium. Préparés dans des conditions identiques (*électrolyse des alcalis*), le sodium et le potassium virent leur étude se développer parallèlement et celle-ci fut exposée dans un mémoire étendu de Davy, paru dans la Bibliothèque Britannique en 1808 (9). Cette recherche fut complétée, peu de temps après, par deux chimistes français, Gay-Lussac et Thénard (10) : ces savants réussirent, en effet, à obtenir le métal de Davy, en quantité plus considérable, par

(1) Kuhlmann. An. Ch. Pharm. Liebig. **41**-220-1842. — (2) Cloez. C. R. **94**-41-1882. — (3) Kirschoff et Bunsen. An. Ch. Pharm. Liebig. **118**-349-1861 et **179**-167-1875. — (4) Péligot. An. Ch.Ph. (4)-**12**-450-1867 ; **18**-364-1869 ; **23**-406-1871 ; **30**-218-1873. — (5) Dassonville. Revue générale de Botanique **10**-465-1898. — (6) Roger Bacon. De Mirabile potestate artis et naturæ. Traduction Girard de Tournus. 1557. — (7) G. Rodwell. Chem. N. **14**-25-1866. — (8) J. Calvert. Chem. N. **13**-250-1866. — (9) Davy. Bibliothèque Britannique des Sciences et des Arts. **39**-1-1808. — (10) Gay-Lussac et Thénard. Recherches physico-chimiques 1811. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

une réaction nouvelle et très remarquable pour l'époque où elle fut imaginée : la réduction de la soude par le fer au rouge blanc.

Cette réduction n'était du reste qu'apparente et la théorie de la réaction ne fut donnée que plus tard par Sainte-Claire Deville qui montra que la production du métal était le résultat d'une dissociation de la soude, d'après l'équation :

$$NaOH = Na + O + H.$$

Poursuivant ses études, ce savant sut mettre à profit une observation déjà ancienne de Curaudau [11] et rendre industrielle, dès 1856, la préparation du sodium par réduction du carbonate de soude au moyen du charbon [12]. Ce procédé longtemps employé est remplacé aujourd'hui par celui de Castner et par l'électrolyse des composés du sodium.

Préparation. — **1° Méthodes basées sur l'action des réducteurs sur le carbonate de soude** [12-16]. — Seule, la méthode de Deville a été employée industriellement. La préparation était tout à fait comparable à celle du potassium, mais plus régulière par suite de l'absence de dérivés de l'acide croconique (voir préparation du potassium).

2° Méthodes basées sur l'action des réducteurs sur la soude [17-18]. — Le procédé de Castner consiste à réduire la soude par le fer carburé. Ce dernier est obtenu en calcinant du peroxyde de fer avec du goudron de façon à avoir un produit renfermant 70 pour 100 de fer et 30 pour 100 de carbone. En chauffant cette fonte carburée avec la soude caustique, la réduction se fait facilement avec formation de sodium, de carbonates de soude et de fer. Les gaz dégagés sont formés d'hydrogène et d'oxyde de carbone. Le carbonate de soude peut être à nouveau caustifié et servir pour les opérations ultérieures. Le sodium, préparé d'après la méthode de Sainte-Claire Deville, revenait à environ 14 francs le kilogramme, le procédé de Castner fournit un produit dont le prix de revient est d'environ 2 fr. 50.

3° Préparation électrolytique. — Cette préparation est entrée dans la pratique industrielle. Elle peut se faire, comme l'ont indiqué plusieurs auteurs, par électrolyse du chlorure de sodium fondu [20-22], ou mieux par électrolyse de la soude caustique [23] (Rose [19]; Sacher [642]).

Modes de formation. — 1° Décomposition du chlorure de sodium par le potassium (Davy), le magnésium [24-25] ou l'aluminium [26]; 2° Réduction du peroxyde au moyen du charbon de bois, du coke ou du gra-

[11] Curaudau. An. Ch. Ph. **66**-97-1808. — [12] Deville. An. Ch. Ph. (3)**43**-8-1855; **46**-422-1856. — [13] Schœdler. An. Ch. Pharm. Lieb. **20**-2-1856. — [14] Thomas. Brevet. B. Chem. Gesell. **18**-351-1885. — [15] Warren. Chem. N. **64**-239-1891. — [16] Beketoff. B. Chem. Gesell. **16**-1854-1883. — [17] Thompson. Brevet anglais 2101 (27 mars 1879). — [18] Castner. Brevet B. Ch. Gesell. **20**-751-1887. — [19] Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **120**-1-1863. — [20] Grabau. Patent. Bl. **12**-284-1891. — [21] Höpfner. Brevet. B. Chem. Gesell. **18**-167-1885. — [22] Roger. Chem. N. **60**-228-1889. — [23] Castner. Brevet anglais 13-356 (25 août 1890). — [24] Seubert et Schmidt. An. Ch. Pharm. Liebig. **267**-218-1892. — [25] Winckler. B. Chem. Gesell. **23**-47-1890. — [26] L. Frank. Chem. Zeit. **22**-236-1898. —

[V. THOMAS.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

phite, au voisinage de 300-400°. La réaction, déjà violente avec le charbon, devient explosive lorsque l'on emploie du carbure de calcium [27].

Le procédé, signalé par Dolbear [28] pour la préparation du potassium (*réduction du sulfure par le fer*), s'applique vraisemblablement aussi à la préparation du sodium.

Le métal est conservé soit dans l'air sec, soit dans l'éther de pétrole [29] ou l'huile de vaseline. D'après Rosenfeld [31], le sodium, qui s'est recouvert d'une croûte dans le pétrole, peut être purifié par traitement avec un mélange de trois parties de pétrole et une partie d'alcool amylique. Après nettoyage, on l'abandonne quelque temps dans du pétrole renfermant 5 pour 100 d'alcool amylique. Enfin, on lave au pétrole et l'on conserve dans du pétrole additionné de 0,5 à 1 pour 100 d'alcool amylique. L'amylate qui se forme, à la longue, s'élimine facilement par simple frottement avec du papier.

Propriétés physiques. — Le sodium, à la température ordinaire, est un métal dont la consistance rappelle celle de la cire. La coupure fraîche présente un grand éclat, comme celle de l'argent, mais sa teinte est plus rosée. Cette teinte apparaît nettement surtout par contraste avec la teinte verdâtre du potassium [32]. La coupure est nettement cristalline et présente une phosphorescence verte qui disparaît peu à peu à l'air et reparaît en chauffant le métal à 60-70° [33-35]. A l'obscurité, cette phosphorescence se manifeste encore dans les oxydations lentes, par exemple, quand on met le sodium au contact de l'eau [33-36].

Par refroidissement à — 20°, le sodium devient dur. Chauffé, il fond très facilement. PF : 96,5 (Joannis), 92°,0 (Holt et Sims). En opérant la fusion dans le gaz d'éclairage et laissant refroidir, on obtient des octaèdres vraisemblablement quadratiques [32]. D_0 ([9-10-36 à 49]) = 0,9725 (Hagen) [41] ; $D_{\text{métal fondu}}$ 0,9287 (Hagen) ; $D_{\text{ébullition}}$: 0,7414 (Ramsay) [48]. Contrairement au dire de Mitscherlich, le sodium se volatilise plus difficilement que le potassium ([30-9-10-12]) PE : 742° (Perman [52]). Par suite de la facilité avec laquelle la vapeur attaque les vases, la détermination de la densité de vapeur est difficile et paraît entachée d'erreur [53-55]. Les déterminations de Ramsay conduisent à un poids moléculaire compris entre 15,1 et 21,6.

[27] Bamberger. B. Chem. Gesell. **31**-451-1898. — [28] Dolbear. Chem. N. **26**-33-1872. — [29] Böttger. Chem. Centr. Bl. 559-1878. — [31] Rosenfeld. B. Chem. Gesells. **24**-1658-1891. — [32] Long. J. Chem. Soc. **13**-122-1860. — [33] Linnemann. J. prakt. Ch. **75**-128-1858. — [34] Phipson. Chem. N. **17**-108-1868. — [35] Hermann. Büchner Repertorium. **41**-159-1852. — [36] Baumhauer. J. pr. Ch. **102**-123 et 361-1867. — [38] Quincke. An. Chem. Pogg. **135**-642-1868. — [39] Regnault. An. Ch. Ph. (3)-**46**-268-1856. — [40] Bunsen. An. Ch. Pharm. Liebig. **125**-367-1863. — [41] Hagen. An. Ph. Chem. Wiedm. **19**-436-1883. — [42] Joannis. An. Ch. Ph. (6)-**12**-376-1887. — [43] Holt et Sims. J. Chem. Soc. **65**-440-1894. — [44] Baumhauer. B. Chem. Gesell. **6**-655-1873. — [45] Schræder. An. Ph. Chem. Pogg. **106**-226-1859. — [46] Troost et Hautefeuille. C. R. **78**-970-1874. — [47] Playfair et Joule. J. Chem. Soc. **3**-57-1845. — [48] Masson et Ramsay. B. Chem. Gesell. **13**-2145-1880. — [49] Dewar. Chem. N. **85**-289-1902. — [50] Mitscherlich. An. Ph. Chem. Pogg. **29**-230-1833. — [52] Perman. Chem. N. **59**-257-1889. — [53] Dewar et Scott. Chem. N. **40**-293-1879. — [54] Ramsay. J. Chem. Soc. **55**-521-1889. — [55] V. Meyer. B. Chem. Gesell. **13**-391-1880.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

La vapeur de sodium, incolore sous une faible épaisseur, paraît pourpre sous une épaisseur notable (Roscoe et Schuster) [56]; elle offre une fluorescence verte (Wiedemann et Schmidt) [56 bis]. A la température du rouge, la vapeur paraît jaune (Dudley) [57].

Coefficient de dilatation [41-49] $\alpha = 0{,}0001865$ (Dewar). Chaleur spécifique : entre $-54°$ et $+70°$: 0,2954 (Regnault) [59], à l'état liquide : 0,21 (Joannis) [42]. Chaleur latente de fusion : 0,75 (Joannis).

Le sodium conduit très bien la chaleur et l'électricité (Davy) : conductibilité pour la chaleur : 0,565 (Ag = 1) [50], conductibilité pour l'électricité : 0,25 à 20°, 0,5745 à 21°,7 (Ag = 1) [60-61]. Constante de capillarité du sel fondu : 25^{mg},75 (Quincke) [58], 27^{mg},25 (Hagen) [41]. Les propriétés thermo-électriques ont été étudiées par Naccari et Bellati [62].

Le spectre du sodium est très simple [63 à 75]. Pratiquement et surtout en présence des métalloïdes, le spectre se réduit aux trois doublets vifs et caractéristiques : $N_{\alpha\delta}$, $N_{\alpha\alpha}$, $N_{\alpha\epsilon}$. On peut, à l'aide du spectroscope, déceler moins de $\frac{1}{5000000}$ de mgr de sodium [63]. Le spectre de la vapeur du sodium a été étudié par Lockyer [57 et 76-77]. Les autres propriétés physiques ont été étudiées par Snow et par Drude [77 a et 77 b].

Propriétés chimiques. — Le sodium est, après le cœsium, le rubidium et le potassium, le plus électropositif des métaux (Bunsen) [78]. L'hydrogène, sans action sur ce métal, à froid, est absorbé à température suffisamment élevée avec formation d'hydrure (Moissan) [10-80-81]. De tous les halogènes, seul le fluor attaque le sodium à la température ordinaire (Moissan) [82]. Dans le chlore liquide comme dans le chlore gazeux, le sodium reste inaltéré [83-86]. C'est à peine si, par un contact prolongé avec du brome à 200°, on peut observer une légère attaque [87-88]. Par contre, si l'on mélange le sodium avec du chlorure de sodium, l'attaque

— [56] Roscoe et Schuster. Handb. chem. Graham-Otto. **3**-284-1884. — [56 bis] Wiedemann et Schmidt. An. Ph. Chem. Wiedm. **57**-447-1896. — [57] Dudley. Amer. Chem. J. **14**-185-1892. — [59] Calvert et Johnson. C. R. **47**-1069-1858. — [60] Lamy. An. Ch. Ph. (3)-**51**-320-1857. — [61] Mathiessen. An. Ph. Ch. Pogg. **103**-412-1858. — [62] Naccari et Bellati. Atti Istituto Veneto. (5)-**2**-599-1876. — [63] G. Kirchoff et Fizeau. An. Ph. Chem. Pogg. **109**-167-1875; An. Ch. Pharm. Liebig. **118**-349-1861. — [63 a] Wolf et Diacon. C. R. **55**-554-1862. — [64] Cooke. Chem. N. **8**-8-1863. — [65] Kirchoff. An. Ph. Ch. Pogg. **109**-275-1860; **110**-187-1860. — [66] Weinhold. An. Ch. Ph. Pogg. **142**-321-1871. — [67] Fizeau. C. R. **54**-495-1862. — [68] L. Meyer. Z. Math. Ph. Chem. **8**-464-1865. — [69] Madau. Ph. Mag. (4)-**29**-358-1865. — [69 a] Hankel. Chem. Centr. Bl. 691-1872. — [70] Rutherford. Am. J. Sc. (2)-**35**-407-1863. — [71] de Grammont. B. Soc. Ch. (3)-**17**-778-1897. — [71 a] Thaten. An. Ch. Ph. (4)-**18**-232-1869. — [72] Becquerel. C. R. **97**-71-1883. — [73] Ch. Fabry et A. Perot. C. R. **130**-653-1900. — [74] Eder et Valenta. Chem. Centr. Bl. (2)-769-1894. — [75] Marshall Watts. Chem. N. **18**-248-1868. — [76] Roscoe et Schuster. Proc. Roy. Soc. **22**-562-1874. — [77] Lockyer. Ber. Chem. Gesells. **12**-1220-1879. — [77 a] Snow. An. Ph. Ch. Wiedm. **47**-208-1892. — [77 b] Drude. An. Ph. Ch. Wiedm. **64**-157-1898. — [78] Bunsen. An. Ch. Pharm. Liebig. **20**-2-1836. — [80] Troost et Hautefeuille. C. R. **78**-809-1874; An. Ch. Ph. (5)-**2**-273-1874. — [81] Moissan. C. R. **134**-71-1902. — [82] Moissan. An. Ch. Ph. 6)-**12**-523-1887. — [83] Wanklyn. Chem. N. **20**-271-1869. — [84] Cowper. J. Chem. Soc. **43**-153-1883. — [85] Donny et Mareska. C. R. **20**-818-1845. — [86] Gautier et Charpy. C. R. **113**-599-1891. — [87] Meister. Ber. Chem. Gesell. **5**-646-1872. — [88] Merz et Weith. Ber. Chem. Gesell. **6**-1518-1873. — [89] Rosenfeld. Chem. Zeit. **25**-421-1901.

[V. THOMAS.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

par le chlore ou par le brome se fait violemment [89]. L'iode peut être fondu avec le sodium en tube scellé sans que la combinaison se produise [88].

Les corps simples de la deuxième famille se combinent facilement au sodium. L'oxygène cependant, lorsqu'il est bien exempt d'humidité, est sans action, même à la température à laquelle le métal commence à se volatiliser [90-91]. Avec un gaz imparfaitement desséché, l'attaque se produit déjà à froid. A chaud, un peu au-dessus du point de fusion du métal, et, suivant les conditions de l'expérience, elle donne naissance à trois oxydes différents : Na^3O, Na^2O et Na^2O^2 [92]. Au contact de l'air, le phénomène est analogue, *mais il se produit en même temps du carbonate.*

La combinaison, avec le soufre, se produit par simple trituration au mortier : la réaction, qui est explosive, est ralentie par la présence du sel marin [93]. En opérant en présence de toluène bouillant, il se forme le sulfure Na^2S^5 et l'excès de sodium, s'il y en a, reste à l'état libre [94]. Avec le sélénium, la combinaison se fait sous l'action de la chaleur et conduit au protoséléniure Na^2Se [95].

L'azote se combine au sodium sous l'influence de l'étincelle avec formation d'une masse noirâtre que l'eau décompose avec production d'ammoniaque [96-97]. Avec le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et le bismuth, la combinaison se fait facilement sous l'influence de la chaleur (Gay-Lussac et Thénard). Le carbone et le silicium [98] sont sans action. Le sodium, à sa température d'ébullition, n'attaque pas le bore (Moissan).

Comme l'ont montré Davy, puis Gay-Lussac et Thénard, le sodium se combine avec la plupart des métaux. La combinaison se fait avec dégagement de chaleur; quelquefois, comme avec le mercure, la réaction se produit avec dégagement de lumière. Cette réaction, d'après certains auteurs, serait même explosive [99-100]. Le sodium liquide dissout le calcium (Moissan).

Les hydracides gazeux, à part l'acide fluorhydrique, ne réagissent pas à la température ordinaire, ou tout au moins l'action est très lente. Avec l'acide chlorhydrique bien sec, même au point de fusion du métal, l'attaque est très pénible : le métal devient d'abord gris violacé, puis noir, par suite de la formation de sous-chlorure [101]. Dans l'acide chlorhydrique liquéfié, le sodium se boursoufle considérablement, sans dégagement gazeux (Gore) [101 a]. Si l'on substitue à l'acide gazeux sa dissolution aqueuse concentrée, l'attaque est très vive, il y a dégagement de lumière et parfois explosion [102-103].

— [90] Holt et Sims. J. Chem. Soc. **65**-440-1894. — [91] Bonsdorff. An. Ph. Chem. Pogg. **41**-293-1837. — [92] de Forcrand. C. R. **127**-564-1898. — [93] Rosenfeld. Ber. Chem. Gesell. **24**-1658-1891. — [94] Locke et Austell. Am. Chem. J. **20**-592-1898. — [95] Uelsmann. An. Ch. Pharm. Liebig. **116**-122-1860. — [96] Salet. Ber. Chem. Gesell. **9**-554-1876. — [97] Zehnder. An. Ph. Chem. Wiedm. **52**-56-1894. — [98] Vigouroux. C. R. **123**-115-1896. — [99] Serullas. J. Ph. Ch. (2)-**15**-264-1829. — [100] Ducatel. Am. J. Sc. (1)-**25**-90-1853. — [101] Cohen. Chem. N. **54**-17-1886. — [101 a] Gore. Ph. Mag. (4)-**29**-544-1865. — [102] Dorn et Wöllner. An. Ph. Ch. Wiedm. **60**-468-1897. — [103] Merz. J. prakt. Ch. **101**-261-1867. — [104] Balcells. Journal de chimie médicale **3**-21-1826. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le sodium, comme le potassium, décompose l'eau à la température ordinaire avec dégagement d'hydrogène. Le globule métallique va, vient, tourne en tous sens à la surface de l'eau; par suite de ce mouvement continuel, la perte de chaleur est trop considérable pour permettre à l'hydrogène de s'enflammer. Il faut, pour observer la combustion, localiser en un point, par un artifice quelconque, la chaleur mise en liberté [99-100], ou employer de l'eau chaude [104-105]. Quand le dégagement d'hydrogène a cessé, le globule prend une couleur jaunâtre et, par refroidissement, *fait explosion*. La cause de cette explosion n'est pas encore bien établie [106-112].

L'hydrogène sulfuré attaque le sodium dès la température ordinaire. A la température de fusion, le métal s'enflamme vivement (Gay-Lussac et Thénard). L'ammoniac gazeux réagit facilement : le gaz liquéfié le dissout avec une coloration bleue intense et formation de sodammonium [113-114]. Les hydrogènes phosphoré et arsénié sont décomposés avec mise en liberté d'hydrogène (Gay-Lussac et Thénard, Janowsky) [115]. L'acétylène, chauffé en présence de sodium, fournit des dérivés de substitution [116]; avec l'acétylène liquéfié, l'attaque est lente, mais complète : il y a formation du composé C^2HNa (Moissan) [117].

Le peroxyde de chlore ClO^2 est réduit dès la température de fusion du métal avec production de lumière (Davy, Gay-Lussac et Thénard). L'acide sulfureux est en partie absorbé; avec l'acide sulfurique concentré, il y a formation de composés sulfurés [118]; avec de l'acide de densité 1,84, l'attaque est moins vive qu'avec l'eau [119]. Le chlorure de soufre est sans action même à sa température d'ébullition [120]. Le fluorure de thionyle est, par contre, complètement absorbé par le sodium chauffé au voisinage de son point de fusion (Moissan et Lebeau) [121].

Le *protoxyde* d'azote fournit entre 180° et 200° du protoxyde Na^2O. Le bioxyde et l'hypoazotide donnent un mélange de nitrite et de nitrate (Gay-Lussac et Thénard, Holt et Sims [122]). L'acide azotique l'oxyde rapidement et l'hydrogène formé s'enflamme spontanément, lorsque l'acide a une densité supérieure à 1,056 [123-124, 124 a].

Le trichlorure de phosphore en présence d'un excès de sodium détone à la température de fusion du métal : il y a formation de phosphure [125]. L'acide phosphorique est réduit aussi avec formation d'un composé

[105] Vogel. J. prakt. Ch. **23**-510-1841. — [106] Couerbe. J. Pharm. Ch. (2)-**19**-224-1833. — [107] Knop. Chem. Pharm. Centr. Bl. 822-1854. — [108] Böttger. J. prakt. Chem. **85**-397-1862. — [109] Müller. J. prakt. Chem. **67**-172-1856. — [110] Rosenfeld. J. prakt. Chem. (2)-**48**-599-1893. — [111] Griffin. Ph. Mag. (4)-**12**-78-1856. — [112] Malaguti. Cimento. **4**-400-1855. — [113] Seely. Chem. N. **22**-217-1870. — [114] Gore. Proc. Roy. Soc. **20**-441 et **21**-140-1872. — [115] Janowsky. Ber. Chem. Gesell. **6**-216-1873. — [116] Berthelot. An. Ch. Ph. (4)-**9**-403-1866. — [117] Moissan. B. Soc. Chim. (3)-**19**-867-1898. — [118] Schönne. Z. anal. Chem. **8**-398-1869. — [119] G. Burch et J. W. Dodgson. Proc. Chem. Soc. **10**-84-1894. — [120] Baudrimont. C. R. **64**-568-1867. — [121] Moissan et Lebeau. C. R. **130**-1436-1900. — [122] Holt et Sims. J. Chem. Soc. **65**-440-1894. — [123] Austen. Am. Chem. J. **11**-172-1889. — [124] Bloxam. Chem. N. **20**-11-1869. — [124 a] Montemartini. Gazzet. Chim. Ital. **22**-384-1892. — [125] Baudrimont. C. R. **53**-637-1861; **55**-419-1862. — [126] Cail-

[V. THOMAS.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

semblable: les acides de l'arsenic, dans les mêmes conditions, donnent un dépôt d'arséniure. Le fluorure de bore et l'acide borique fournissent du bore impur (Gay-Lussac et Thénard).

L'acide carbonique liquide attaque à peine le sodium : après plusieurs heures seulement, le métal se recouvre d'une couche de bicarbonate [126]. A la température du rouge, il y a dépôt de charbon, production de soude et de carbonate. L'oxyde de carbone donne, dans les mêmes conditions, de la soude et du charbon. Avec le sulfure de carbone, l'attaque se fait déjà à froid [118].

Le fluorure de silicium est réduit avec mise en liberté de silicium (Gay-Lussac et Thénard).

La plupart des combinaisons halogènes des métaux sont réduites par le sodium avec mise en liberté de métal. Certaines réductions sont particulièrement intéressantes : telles sont, entre autres, la réduction des chlorures d'aluminium et de magnésium, la réduction des sels halogènes des métaux alcalino-terreux signalée depuis longtemps [128 à 130], et dont Moissan a su tirer une méthode pratique pour la préparation du calcium [131].

Les oxydes métalliques sont, eux aussi, le plus souvent réduits à l'état métallique. L'oxyde de mercure, cependant, ne fournit pas de mercure, mais une combinaison double (ou un mélange des deux oxydes) $HgNa^2O^2$ [132]. Le carbonate de chaux est réduit par le sodium, avec formation de charbon [133].

La plupart des minéraux insolubles dans les acides sont également attaqués par le sodium. Signalons, entre autres, les silicates, le fer chromé, la cassitérite, les titanates, tungstates et molybdates [118].

La dissociation en ions a été étudiée surtout par Ostwald [134], puis par Moreau [135].

Action du sodium sur les composés organiques. — Le sodium ou, plus souvent encore, l'amalgame de sodium est un des agents d'hydrogénation les plus employés en chimie organique. La facilité avec laquelle il fournit de l'hydrogène en fait un agent important de synthèse ; l'hydrogène mis en liberté pouvant servir à enlever, dans les molécules organiques, des atomes d'halogène et permettre ainsi la soudure de deux restes carbonés.

Caractères et analyse. — Le sodium ne présente, au point de vue analytique, qu'un très petit nombre de réactions caractéristiques. La recherche du sodium, à l'aide du spectroscope, est incontestablement la plus sensible [65]. Ses composés colorent la flamme en jaune et cette coloration offre déjà une grande sensibilité. La flamme paraît bleue à travers

letet. C. R. **75**-1271-1872. — [128] Caron. C. R. **48**-440-1859 ; **50**-547-1860. — [129] Lies Bodart et Jobin. An. Ch. Ph. (3)-**54**-365-1858. — [130] Sonstadt. Proceeding of the litterary and philosophical Society of Manchester 243-1864. — [131] Moissan. B. Soc. Chim. (3)-**21**-871-1899. — [132] Beketoff. Ber. Chem. Gesell. **12**-856-1879. — [133] Döbereiner. J. prakt. Chem. **17**-125-1859. — [134] Ostwald. Z. ph. Chem. **11**-501-1895. — [135] Moreau. C. R.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

un verre bleu, jaune à travers un verre violet, jaune orangé à travers un verre rouge ou vert. Toutefois, s'il n'y a dans la flamme que des traces très faibles de sodium, celle-ci offre, à travers le verre rouge, une teinte vert grisâtre [156]. Le bichromate, le minium, le biiodure de mercure, l'oxyde ferrique, regardés à la flamme jaune du sodium, paraissent incolores ou faiblement jaunâtres (Vogel) [137-158].

Les réactions microscopiques sont ensuite les plus aptes à déceler de petites quantités de sodium. En solution acétique, le mélange d'acétate d'urane et d'acétate de magnésie donne des rhomboèdres d'un jaune verdâtre pâle, offrant souvent des facettes secondaires qui leur donnent l'apparence d'un icosaèdre régulier. Avec l'acétate d'urane seul, la réaction est un peu moins sensible (0mg,0008), mais on obtient des tétraèdres d'une très grande netteté [139]. La formation de fluosilicate, en solution assez concentrée, cristallisé en rosettes hexagonales blanches ou légèrement rosées, permet de retrouver 0mg,00016 de sodium [140]. Le sous-nitrate de bismuth en solution azotique, additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique et d'une trace de glycérine, est aussi un très bon réactif. Les cristaux bacillaires incolores qui se forment, $3SO^4Na^2, 2Bi^2(SO^4)^3$ permettent, d'après Behrens, de retrouver jusqu'à 0mg,00004 de sodium. Andrews et Smith [141-142] recommandent encore d'ajouter à la solution de sel de soude (NaCl) du chlorure de platine. Le chloroplatinate soluble, qui prend naissance, se dépose par évaporation en longues aiguilles prismatiques qui polarisent la lumière (limite $\frac{1}{13000}$ de mg). La réaction indiquée par Frémy [143] et qui consiste à précipiter la soude sous forme de pyroantimoniate ne donne pas au microscope de cristallisation bien nette. Le précipité ne se forme qu'avec les dissolutions concentrées, et consiste en prismes quadratiques ou en quadroctaèdres. L'acide dioxytartrique précipite nettement les solutions de sels de soude au 1/100, ce que ne fait pas l'acide picrique [145].

Au point de vue quantitatif, le sodium est dosé sous forme de sulfate, de chlorure, de carbonate ou de nitrate (voyez Potassium). La séparation du potassium se fait en éliminant ce dernier sous forme chloroplatinate ou mieux de perchlorate [146-147]. Un procédé plus rapide consiste à peser le mélange des deux métaux sous deux formes différentes, tels que chlorure et sulfate, carbonate et nitrate, chlorure et sulfate, nitrate et chlorure ou sulfate (Schiff) [148-150].

Un procédé de dosage volumétrique du sodium, en présence du potassium, a été indiqué récemment par Fenton : il consiste à précipiter le

134-1575 et **135**-1526-1902. — [136] Merz. J. prakt. Ch. **80**-496-1860. — [137] Vogel. Polyt. J. Dingler **164**-452-1862. — [138] Behohoubek. J. prakt. Chem. **99**-255-1866. — [139] Streng. Z. anal. Chem. **23**-185-1884. — [140] Boricky. Z. anal. Chem. **18**-95-1879. — [141] Andrews. Chem. Gaz. Francis **10**-378-1852. — [142] Smith. Am. J. Sc. (2)-**16**-53-1853. — [143] Frémy. An. Ch. Ph. (3)-**23**-410-1848. — [145] Fenton. J. Chem. Soc. **67**-48-1895. — [146] Serullas. An. Ch. Ph. (2)-**46**-297-1831. — [147] Schlœsing. C. R. **73**-1272-1871. — [148] Bischoff. Stöchiométrie 252-1819. — [149] Thomson. An. Ch. Pharm. Liebig. **20**-205-1836. — [150] Schiff. An. Ch. Pharm. Liebig. **105**-219-1858. — [151] Fenton. J.

[*V. THOMAS.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

sodium sous forme de dioxytartrate, à redissoudre le précipité et à doser l'acide organique par le permanganate ([151]).

Pour d'autres données analytiques, voyez aussi Stolba ([152]).

Poids atomique. — Les premières données relatives au poids atomique du sodium sont dues à Berzélius. Les recherches ont été reprises par Pelouze, Frémy, Dumas et enfin par Stas. On peut admettre pour poids atomique de ce corps simple 23,05 (O = 16).

H = 1 O = 15,96	AUTEUR	DATE	NATURE DE LA DÉTERMINATION
23,108	Berzélius ([153]). .	1826	Transformation de NaCl en AgCl.
22,99	Penny ([154]) . . .	1839	— de ClO^3Na en NaCl.
22,920	Pelouze ([155]) . .	1845	— de NaCl en AgCl.
22,965	Dumas ([156]) . . .	1859	— —
22,995	Stas ([157])	1865	— de NaCl en AzO^3Na.

Atomicité. — Le sodium se comporte, dans la plupart des cas, comme un élément monovalent. Certains savants l'ont considéré comme pouvant jouer le rôle d'un élément tri, penta et même heptavalent ([158-162]).

Applications. — Il a été employé industriellement pour la réduction de quelques chlorures métalliques (chlorures d'aluminium et de magnésium, entre autres). Il est encore utilisé pour la préparation du bioxyde de sodium, la fabrication des cyanures en partant du ferrocyanure de potassium et de quelques autres produits organiques.

Combinaisons du sodium et de l'hydrogène. — Le sodium absorbe l'hydrogène à une température supérieure à 300° en donnant naissance à un hydrure. Le composé, signalé pour la première fois par Gay-Lussac et Thénard, aurait eu, d'après Troost et Hautefeuille ([163 et 163]), la formule Na^2H. Moissan ([164]) a montré que la formule réelle est NaH.

HYDRURE DE SODIUM NaH

Moissan a obtenu ce composé en chauffant le sodium placé dans des nacelles de fer dans un courant d'hydrogène pur et sec à une température comprise entre 360 et 430°. Une petite quantité de l'hydrure se sublime

Chem. Soc. **73**-167-1898. — ([152]) Stolba. J. prakt. Chem. **94**-55-1865. — ([153]) Berzélius. An. Ph. Chem. Pogg. **8**-189-1826. — ([154]) Penny. Ph. Mag. (3)-**14**-219-1839. — ([155]) Pelouze. C. R. **20**-1047-1845. — ([156]) Dumas. An. Ch. Ph. (3)-**55**-182-1859. — ([157]) Stas. Œuvres complètes. Bruxelles. 1894. — ([158]) Wanklyn. J. Chem. Soc. **22**-499-1869. — ([159]) Newlands. Chem. N. **21**-128-1870. — ([160]) Köhler. Ber. Chem. Gesell. **3**-235-1870. — ([161]) Davis. Chem. N. **21**-80-1870. — ([162]) Hartley. Chem. N. **21**-109 et 145-1870. — ([163]) Troost et Hautefeuille. C. R. **78**-809-1874. — ([164]) Moissan. C. R. **134**-71-1902. — ([165]) Mou

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

au-delà et au-dessus de la nacelle sous forme de très fines aiguilles transparentes parfaitement cristallisées. Une certaine partie reste en solution dans l'excès de sodium. En épuisant le résidu par de l'ammoniaque liquide à — 70°, l'hydrure peut être isolé (Moissan).

Cet hydrure, dissociable, forme des cristaux altérables par la plus petite trace d'eau et décomposables lorsqu'on les chauffe dans le vide en métal et hydrogène. Il est insoluble dans l'éther, l'essence de térébenthine, le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone et le benzène; soluble dans l'amalgame de sodium; D = 0,92. Il est doué de propriétés réductrices très énergiques. Les halogènes le décomposent à froid ou à température peu élevée. L'acide sulfurique concentré donne un dépôt de soufre avec dégagement d'hydrogène sulfuré. L'anhydride sulfureux fournit de l'hydrosulfite avec dégagement d'hydrogène (Moissan) (166). L'acide carbonique s'y combine sous l'influence d'une trace d'eau en produisant un formiate. Il décompose l'eau à froid sans incandescence. A + 20° au contact de cet hydrure, l'acide chlorhydrique donne de l'hydrogène et du chlorure de sodium. (Voyez aussi *Hydrure de potassium*, p. 41.)

FLUORURE DE SODIUM NaF = 42,05; (Na : 54,82 F : 45,18)

État naturel. — On rencontre le fluorure de sodium dans certains minéraux sous forme de combinaisons doubles (minéraux du groupe de la cryolithe) (166 *a* à 168). Un grand nombre d'eaux renferment du fluor, vraisemblablement sous forme de fluorure de sodium.

Historique. — Il a été signalé pour la première fois par Gay-Lussac et Thénard.

Préparation. — On décompose le fluosilicate de soude par une solution de carbonate de soude (169).

Modes de formation. — On peut le produire de plusieurs manières : 1° Action de l'acide fluorhydrique dissous sur la soude ou le carbonate de soude (Güntz) (170). — 2° Décomposition du fluosilicate sous l'action de la chaleur (Berzélius). — 3° Décomposition d'une solution de fluosilicate par la soude caustique (171) ou du fluorure de silicium par la soude étendue employée en excès (172). — 4° Traitement de la cryolithe par la soude concentrée, le silicate de sodium (173) ou le sodium métallique (174). — 5° Traitement du fluorure de calcium par un mélange de sulfate de sodium, de carbonate de chaux et de charbon. En partant des proportions CaF^2 : 100 parties, CO^3Ca : 140 parties, SO^4Na^2 : 200 parties, il ne se forme pas de sulfure de sodium (F. Jean) (175). — 6° Dé-

TIER. C. R. **79**-1245-1874. — (166) Moissan. C. R. **135**-647-1902. — (166 *a*) Brandl. Centr. Bl. 406-1882. — (167) Berzélius. An. Ph. Chem. Pogg. **1**-1-1824. — (168) Knopp. An. Ch. Pharm. Liebig. **127**-61-1863. — (169) Berzélius. Traité de Chimie. — (170) Güntz. C. R. **97**-1558-1883; An. Ch. Ph. (6)-**3**-1-1884. — (171) Stolba. Z. anal. Chem. **11**-199-1872. — (172) Truchot. C. R. **98**-1550-1884. — (173) Schuch. An. Ch. Pharm. Liebig. **126**-108-1863. — (174) Tessier. C. R. **56**-848-1863. — (175) F. Jean. C. R. **66**-801 et 918-1868. —

[V. THOMAS.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

composition du sulfate ou du chlorure de sodium par l'acide fluorhydrique ([170 et 176]).

Propriétés. — Le fluorure de sodium se présente, en général, sous forme de cubes incolores, quelquefois aussi en aiguilles de peu de longueur. Lorsque la dissolution d'où il se dépose contient du carbonate de soude, on obtient le plus souvent des octaèdres ([175]). Lorsque le sel provient de la calcination du fluosilicate, il se dépose de sa solution en cristaux rhomboédriques, opalescents, qui deviennent cubiques lorsqu'on les fait cristalliser à nouveau. D_{4° ([177–178]) = 2,558 (Clark) ([178]) ; PF : 902° ([179]). Il se volatiliserait déjà, d'après Waldbott, à la température d'un bec bunsen ([180]). D'après Norton et Roth, la volatilité est 8 fois plus faible environ que celle du sel marin ([181]).

Le fluorure de sodium est peu soluble ([169, 173 et 182–185]). Une partie de sel exige pour se dissoudre environ 25 parties d'eau. Il est presque insoluble dans l'alcool (Berzélius). La *conductibilité moléculaire des solutions* a été étudiée par Arrhénius ([185 *a*-184]) ; les autres propriétés physiques, par Dewar et Flemming ([185]).

L'oxygène n'attaque pas le fluorure de sodium, même à haute température. L'acide chlorhydrique gazeux réagit déjà à froid avec formation transitoire de fluorhydrate de fluorure. La vapeur d'eau le décompose en partie (Schuch, Frémy). Chauffé avec de la chaux, il fournit de la soude et du fluorure de calcium (Schuch) ; avec du chlorhydrate d'ammoniaque, il donne du chlorure de sodium ([186 *a*]). Fondu avec de la silice, il la dissout, mais sans subir de décomposition (Berzélius). Tessier a étudié l'action des laits de chaux et de magnésie sur la solution de fluorure ([171]).

La chaleur de formation du fluorure de sodium est de : +110,700 [Cal] et sa chaleur de dissolution — 600[Cal] ([189, 189 *a* et 189 *b*]).

Fluorhydrate de fluorure de sodium NaF.HF. — Découvert par Berzélius, ce sel s'obtient par dissolution du sel neutre dans l'acide fluorhydrique ou l'acide acétique ([190]). Cristaux rhomboédriques peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante. L'angle des rhomboèdres est de 74°,36 ([191]). Les cristaux, souvent maclés à la base, ne sont pas isomorphes avec ceux du sel correspondant de potassium. Lorsqu'on les chauffe, ils perdent de l'acide fluorhydrique et deviennent laiteux tout en conservant leur forme primitive. Par dissolution dans l'eau, ils se dédoublent en sel neutre et acide ([185]). Sa chaleur

([176]) Weldon. Mechanic's Magazin 150-1866. — ([177]) Schroder's. Dictigkeitmessungen, 1875. — ([178]) Clark. Am. J. Sc. (3)-**13**-292-1877. — ([179]) Carnelley. J. Chem. Soc. **33**-273-1878. — ([180]) Waldbott. J. Am. Chem. Soc. **16**-410-1894. — ([181]) Norton et Roth. J. Am. Chem. Soc. **19**-155-1897. — ([182]) Frémy. An. Ch. Ph. (3)-**47**-5-1856. — ([183]) Mylius et Funk. Ber. Chem. Gesell. **30**-1716-1897. — ([185 *a*]) Arrhénius. Z. Ph. Chem. **4**-96-1889. — ([184]) Walden. Z. ph. Chem. **2**-49-1888. — ([185]) Dewar et Flemming. Proc. Roy. Soc. **62**-250-1897. — ([186]) Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **74**-562-1849. — ([186 *a*]) Geuther. Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft. **2**-208-1864. — ([188]) Berthelot. Thermochimie. 1897. — ([189]) Baldwin. J. Am. Chem. Soc. **21**-596-1899. — ([189 *a*]) Bokorny. Z. angew. Chem. 556-1897. — ([189 *b*]) Marpmann. Chem. Centr. Bl. (1)-940-1899. — ([190]) Borodine. C. R. **25**-553-1865. — ([191]) Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **120**-1-1865. — ([192]). Cohen. Chem. N.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

de formation est de +17,100 Cal et sa chaleur de dissolution —620 Cal. Guntz (*loc. cit.*).

Sous-chlorure de sodium Na^2Cl [?]. — Ce sous-sel se formerait dans des conditions analogues à celles qui donnent naissance au sous-chlorure de potassium. Il paraît caractérisé par sa couleur violacée. (Pour la bibliographie, voyez p. 47 et aussi) ([191] à [200]).

CHLORURE DE SODIUM NaCl = 58,50 (Na : 39,40; Cl : 60,60).

État naturel. — Le chlorure de sodium constitue la plus grande partie des substances salines que la mer tient en dissolution. Le sel gemme, qui se rencontre abondamment dans les deux continents, offre souvent une pureté remarquable (jusqu'à 99,85 pour 100 de NaCl). Ce sont les deux sources qui, au point de vue industriel, sont utilisées pour l'extraction du sel.

Préparation. — (Voyez *Industrie des composés du sodium*, p. 416.)

Purification. — Le sel de cuisine ordinaire renferme en général de petites quantités des composés KCl, $MgCl^2$, SO^4Ca, SO^4Mg, SO^4K^2, SO^4Na^2, CO^3Mg, des traces de silice et de matières organiques, et, plus rarement, des traces de brome, d'iode et de lithine. Le chlorure pur du commerce renferme d'ordinaire de faibles quantités de sulfates de chaux ou de magnésie ([201]), quelquefois du chlorure d'ammonium ([202]).

Pour le purifier, on précipite la magnésie et les alcalino-terreux par le carbonate de soude; la liqueur filtrée est neutralisée par de l'acide chlorhydrique dissous et la solution précipitée ensuite par un courant gazeux du même acide. On peut aussi employer les procédés de Stas ([203]).

Propriétés physiques. — 1° **Sel gemme.** — Le sel gemme se présente, le plus souvent, en masses cristallines incolores ou fortement colorées en bleu ([206]). Par traitement à l'eau, on obtient toujours une liqueur incolore qui, par cristallisation, abandonne un *sel incolore* ([207]). La coloration ne serait due ni à la présence de sous-chlorure, comme le pensait Johnson ([208]), ni à la présence de soufre comme l'a indiqué Ochsenius ([209]). Elle disparaît lorsqu'on chauffe le sel au-dessous de 280°. Le sel gemme, coloré en bleu, devient d'un blanc de neige lorsqu'on le pulvérise. Bishoff admet que la coloration est en rapport avec le gaz que le sel gemme renferme. Cette occlusion de gaz, signalée par Dumas ([211]),

54-17-1886. — ([193]) Le Roux. C. R. **67**-1022-1868. — ([194]) Schönn. Z. anal. Chem. **8**-380-1869. — ([195]) Goldstein. An. Ph. Chem. Wiedm. **54**-371-1895. — ([196]) Wiedemann et Schmidt. An. Ph. Chem. Wiedm. **54**-622-1895 ; **64**-78-1898. — ([197]) Elster et Geitel. An. Ph. Chem. W. **59**-487-1897. — ([198]) Giesel. Ber. Chem. Gesell. **30**-156-1897. — ([199]) Kreutz. Ber. Chem. Gesell. **30**-405-1897. — ([200]) Abbeg. Z. elektr. **4**-118-1897. — ([201]) Krauch. Essai de pureté des réactifs chimiques (traduction Delaitre). Liège, 1892. — ([202]) Kubel. Ar. der Pharm. (3)- **26**-440-1888. — ([203]) Stas. Œuvres complètes, Bruxelles, **1**-683-1894. — ([206]) Bischoff. Die Steinsalzwerke bei Strassfurt. — ([207]) Witten et Precht. Ber. Chem. Gesell. **16**-1454-1883. — ([208]) Johnson. Dana's system of mineralogy. — ([209]) Ochsenius. Die Bildung der Salzlager und ihrer Mutterlaugensalze. p. 117. — ([211]) Dumas. An. Ch. Ph. (2)-**43**-516-1830. — ([212]) Sainte-

[*V. THOMAS.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

détermine, au moment de la dissolution, la décrépitation du sel, et, à l'obscurité complète, on peut apercevoir un dégagement de lumière. Les gaz sont constitués par des hydrocarbures.

D = 2,1675 ([212 à 214]). Chaleur spécifique : 0,219 (Kopp) ([216]). Indice de réfraction ([217 à 225]) $N_F = 1{,}54402$ à 18° (Le Blanc).

Quoique le sel gemme soit cubique, certaines de ses propriétés varient suivant les diverses directions du cristal. L'étude des autres propriétés physiques a été poursuivie par Melloni, Braun, Curie, etc. ([226 à 237]).

2° **Sel ordinaire.** — Il se présente en cristaux blancs du système cubique. Le plus souvent ce sont des cubes groupés en trémies. Par évaporation des solutions aqueuses, les cristaux qui se forment à la surface sont en général troubles ([238]). On obtient de très gros octaèdres en abandonnant une solution dans l'urine à l'évaporation spontanée ([239]). La forme cristalline dépend du reste de la composition de la liqueur d'où le sel se dépose ([241 à 242]).

Soumis à l'action de la chaleur, le sel décrépite et n'entre en fusion qu'à température élevée ; PF ([215 à 230]) : 792° (Ramsay et Eumorfopoulos) ([250]). Déjà, à cette température, il commence à se volatiliser en répandant une odeur qui rappelle celle de l'acide chlorhydrique ([251]).

D_{20} ([252–266]) = 2,174 (Krickmeyer). Chaleur spécifique ([267 et 268]) entre 15° et 95° : 0,21401 (Regnault). Constante de capillarité du sel fondu :

Claire Deville. C. R. **40**-771-1855. — ([213]) Hagen. An. Ph. Chem. Pogg. **131**-117-1867. — ([214]) Perkin. J. Chem. Soc. **65**-20-1894. — ([215]) Clark. A Table of specific gravity for solids and liquids. 1888. — ([216]) Kopp. An. Ch. Pharm. Liebig B. **3**-1 et 289-1864. — ([217]) Langley. An. Ch. Ph. (6)-**9**-433-1886. — ([218]) Ketteler. An. Ph. Chem. Wiedm. **31**-522-1887. — ([219]) Mühleims. Z. kryst. **14**-202-1888. — ([220]) Rubens et Snow. An. Ph. Chem. W. **46**-529-1892. — ([221]) Stefan. Sitz. Akad. Wien. **63**-239-1871. — ([222]) Le Blanc. Z. ph. Chem. **10**-433-1892. — ([223]) Baden Powell. An. Ph. Chem. Pogg. **69**-110-1846. — ([224]) Benson et Carleton Williams. Ber. Chem. Gesell. **14**-2549-1881. — ([226]) Voigt. Dissertation Leipzig 1874. — ([227]) Braun. An. Ph. Chem. Wiedm. **31**-855-1887. — ([228]) Curie. An. Ch. Ph. (6)-**17**-426 et **18**-203-1889. — ([230]) Soncke. An. Ph. Chem. Pogg. **137**-177-1869. — ([250]) De la Provostaye et Desains. C. R. **36**-84-1853. — ([231]) Godard. An. Ch. Ph. (6)-**10**-375-1887. — ([232]) Melloni. An. Ch. Ph. (2)-**55**-337-1834. — ([233]) Magnus. An. Ph. Chem. Pogg. **139**-431-1870. — ([234]) Baur. An. Ph. Chem. W. **19**-17-1883. — ([235]) Knoblauch. An. Ph. Chem. Pogg. **139**-450-1870. — ([237]) Exner. An. Ph. Chem. Pogg. **158**-519-1876. — ([238]) Mohr. An. Ph. Chem. Pogg. **135**-667-1868. — ([239]) Knopp. An. Ch. Pharm. Liebig. **127**-68-1863. — ([241]) Frankenheim. An. Ph. Chem. Pogg. **111**-58-1860. — ([242]) Orloff. Z. kryst. **24**-515-1895. — ([243]) Carnelley. J. Chem. Soc. **29**-489-1876 et **33**-273-1878. — ([244]) Meyer et Riddle. Ber. Chem. Gesell. **26**-2443-1893. — ([245]) Braun. An. Ph. Chem. Pogg. **154**-161-1875. — ([246]) Poincaré. An. Ch. Ph. (6)-**21**-310-1890. — ([247]) Mc. Crae. An. Ph. Chem. Wiedm. **55**-95-1895. — ([248]) Le Chatelier. C. R. **118**-350-711 et 802-1894. — ([249]) Meyer, Riddle et Lamb. Ber. Chem. Gesell. **27**-3129-1894. — ([250]) Ramsay et Eumorfopoulos. Phil. Mag. (5)-**41**-360-1902. — ([251]) Meldrum. Chém. N. **78**-225-1898. — ([252]) Fiholl. An. Ch. Ph. (3)-**21**-415-1847. — ([253]) Karsten. J. Chem. Ph. Schweig. **65**-416-1832. — ([254]) Schiff. An. Ch. Pharm. Liebig. **108**-21 et 340-1858. — ([255]) Schræder. An. Ph. Chem. Pogg. **106**-242-1859. — ([256]) Unger. J. prakt. Chem. **8**-294-1836. — ([257]) Quincke. An. Ph. Chem. Pogg. **138**-141-1869. — ([258]) Stolba. J. prakt. Chem. **97**-505-1866. — ([259]) Joule et Playfair. J. Chem. Soc. **2**-401-1845. — ([260]) Sainte-Claire Deville. C. R. **40**-771-1855. — ([261]) Poincaré. An. Ch. Ph. (6)-**21**-310-1890. — ([263]) Page et Keightley. J. Chem. Soc. **25**-566-1872. — ([264]) Retgers. Z. ph. Chem. **3**-289-1889. — ([265]) Krickmeyer. Z. ph. Chem. **21**-55-1896. — ([266]) Clarke. A Table of specific gravity for solids and liquids (1888). — ([267]) Kopp. An. Ch. Pharm. Liebig. B. **3**-1 et 289-1864. — ([268]) Regnault. An. Ch. Ph. (3)-**1**-154-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

$6^{mg}78$ (Quincke) [257]. Conductibilité spécifique du sel fondu $\lambda = 8660.10^{-8}$ (Hg = 1) (Braun) [269-270]. Pour le pouvoir rotatoire magnétique, voyez [271]. Sous l'influence des rayons cathodiques, le chlorure de sodium se colore diversement [272 à 277].

5° **Sel dissous.** — D'après Stas, le chlorure de sodium serait très faiblement hygroscopique. Les premières expériences sur la solubilité du sel sont dues à Gay-Lussac [278]. Comme l'avait observé ce savant, la solubilité augmente légèrement avec la température. Les erreurs de la plupart des expérimentateurs [279 à 291] sont dues, d'après de Coppet, à la facilité avec laquelle les solutions de sel restent en sursaturation.

La solubilité augmente légèrement lorsque l'on effectue la dissolution sous pression (Möller). Le sel se dissout avec une légère contraction [291 *a*]. Pour la variation de densité sous l'influence de la concentration et sous l'influence de la température, voyez [291 à 305 *a*].

Rappelons ici que la solution renfermant 15 parties de sel et 85 parties d'eau sert de base pour la graduation des aréomètres Baumé : une telle solution a pour densité 1,111, d'après Baudin.

La solubilité du chlorure de sodium est profondément modifiée en présence d'autres substances acides, basiques ou salines [306 à 327]. L'influence

1841. — [269] Braun. An. Ph. Chem. Pogg. **154**-161-1875. — [270] Poincaré. C. R. **109**-174-1889. — [271] Perkin. J. Chem. Soc. **65**-20-1894. — [272] Goldstein. An. Ph. Chem. Wiedm. **54**-371-1895. — [273] Wiedemann et Schmidt. An. Ph. Chem. Wiedm. **54**-622-1895; **64**-78-1898. — [274] Elster et Geitel. An. Ph. Chem. Wiedm. **59**-487-1896. — [275] Giesel. Ber. Chem. Gesell. **30**-156-1897. — [276] Kreutz. Ber. Chem Gesell. **30**-403-1897. — [277] Abbegg. Z. Elecktr. **4**-118-1897. — [278] Gay-Lussac. An. Ch. Ph. (2)-**11**-310-1819. — [279] Poggiale. An. Ch. Ph. (5)-**8**-469-1843. — [280] Unger. J. prakt. Chem. **8**-285-1836. — [281] Fehling. An. Ch. Pharm. Lieb. **77**-382-1851. — [282] Kopp. An. Ch. Pharm. Lieb. **34**-260-1840. — [283] Möller. An. Ph. Chem. Pogg. **117**-386-1860. — [284] Andrea. J. prakt. Chem. (2)-**92**-465-1884. — [285] De Coppet. An. Ch. Ph. (5)-**30**-426-1883. — [286] Schiff. An. Ch. Pharm. Lieb. **108**-326-1858. — [288] Etard. C. R. **98**-1277-1884. — [289] Karster. Philosophie der Chemie 1843. — [290] Raupenstrauch. Sitz. Akad. Wien. **92**-470-1885. — [291] Page et Keightley. J. Chem. Soc. **25**-566-1872. — [291 *a*] Schmidt. Monatsh. für Chem. **11**-35-1890. — [292] Andrea. J. prakt. Chem. (2)-**30**-305-1884. — [295] Dahlmann. Jahresb. 323-1854. — [294] Schiff. An. Ch. Pharm. Lieb. **110**-76-1859. — [295] Schmid. An. Ph. Chem. Pogg. **107**-244 et 539-1859. — [296] Baudin. C. R. **68**-953-1869. — [297] Gerlach. Z. anal. Chem. **8**-245-1869. — [298] Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **95**-110-1855; **96**-39-1855; **100**-394-1857. — [299] Michel et Krafts. An. Ch. Ph. (3)-**41**-482-1854. — [300] Karsten. Salinenkunde (2)-38-1874 et Philosophie der Chemie 1845. — [301] Marignac. Ar. Sc. ph. nat. (2)-**39**-217-1870. — [302] Anthon. Rep. für Pharm. **59**-345-1857. — [303] Hahn. J. Am. Chem. Soc. **20**-621-1898. — [304] Le Blanc et Rohland. Z. ph. Chem. **19**-261-1896. — [305] Kohlrausch et Hallwachs. An. Ph. Chem. Wiedm. **53**-14-1894. — [305 *a*] Valson. C. R. **74**-105-1872. — [306] Margueritte. C. R. **38**-305-1854. — [307] Kopp. An. Ch. Pharm. Lieb. **34**-260-1840. — [308] Karsten. Philosophie der Chemie 1845. — [309] Rüdorff. An. Ph. Chem. Pogg. **148**- 456-1873. — [310] Babinet. C. R. **63**-581-662 et 903-1866. — [311] Pfaff. An. Ch. Pharm. Lieb. **99**-224-1856. — [312] Diacon. Mémoire de l'Académie des Sciences et Lettres de Montpellier **6**-45-1864. — [313] Berthelot. C. R. **76**-1112-1873. — [314] Etard. C. R. **109**-740-1889. — [315] Schönach. Chem. Centr. Bl. **20**-1879. — [316] Winkelmann. An. Ph. Chem. Pogg. **149**-492-1873. — Bodlander. Z. ph. Ch. **7**-358-1891. — [317] Longchamps. Revue scientifique et industrielle **33**-177-1848. — [318] Page et Keightley. J. Chem. Soc. **25**-566-1872. — [319] Gladstone. J. Chem. Soc. **15**-502-1862. — [320] Precht et Wittjen. Ber. Chem. Gesell. **15**-1666-1882. — [321] Kolb. An. Ch. Ph. (4)-**10**-106-1867. — [322] Schlœsing. C. R. **73**-1271-1871. — [325] Winteler. Z. Electr. **7**-560-1900. — [324] Seidell. Am. Chem. J. **27**-52-1902. — [325] Meyerhoffer. Chem. Centr. Bl. (2)-405- 1894. — [326] Soch. Journal of Physical Chemestry **2**-43-1898. — [327] G.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

des acides entre autres est très marquée. Le fait, signalé tout d'abord par Margueritte ([329]), a été confirmé par de nombreux travaux ([330 à 336]) : il y a diminution de la solubilité. En présence de soude, la solubilité est aussi considérablement diminuée (Ditte, Berthelot, Engel).

L'addition d'alcool à une solution concentrée de chlorure de sodium détermine une séparation de sel. La solubilité est d'autant moindre que le mélange liquide est plus riche en alcool : la solubilité dans l'alcool anhydre est nulle ([337 à 339]) (Wagner-Girardin).

La solubilité, en présence de différents alcools, a été étudiée par Rohland ([345]), la solubilité dans l'éther acétique par Linebarger ([340]).

La solubilité dans l'ammoniaque liquide est faible ([341 et 342]). Elle est nulle dans l'acide carbonique liquéfié ([343]). Les autres déterminations ont été faites par Gore et par Franklin et Kraus ([328 et 344]).

La dissolution du sel dans l'eau se fait toujours avec abaissement de température. Un mélange de 100 parties de glace à — 1° et de 55 parties de sel abaisse la température aux environs de — 21° ([346 à 349]) (Rüdorff).

Les recherches, relatives au point de congélation des solutions de sel, se trouvent éparses dans presque tous les travaux qui ont servi de base aux études de la cryoscopie ([350 à 364]). Pour les dissolutions étendues, on peut admettre, pour l'abaissement moléculaire, le chiffre de 35°,1, donné par Raoult.

La solution saturée se prend en masse à — 21°, d'après de Coppet, à — 23° d'après Mendeleeff.

La solution de sel saturée bout à 109°,5 ([363 à 369]).

J. Mulder. Bijdragen tot de geschiedenis van het skheikundig gebonden water door. Rotterdam, 1864. — ([329]) Margueritte. C. R. **43**-50-1856. — ([330]) Engel. C. R. **102**-620-1886; **112**-1130-1891. — ([331]) Schrader. An. Ch. Pharm. Lieb. **123**-265-1862. — ([332]) Jeannel. C. R. **103**-383-1886. — ([333]) Ditte. C. R. **124**-29-1897. An. Ch. Ph. (7)-**10**-556-1897. — ([334]) Enklaar. Rec. Pays-Bas. **20**-183-1901. — ([335]) Reinsch. Neues Jahrbuch für Pharm. **18**-306-1862. — ([336]) Taylor, Karsten. (*loc. cit.*). — ([337]) Wagner. J. prakt. Chem. **40**-448-1847. — ([338]) Schiff. An. Ch. Pharm. Lieb. **118**-362-1861. — ([339]) Girardin. An. Ch. Ph. (4)-**5**-129-1865. — ([340]) Linebarger. Am. Chem. J. **16**-214-1894. — ([341]) Gore. Proc. Roy. Soc. **20**-441-1872; **21**-140-1872. — ([342]) Franklin et Kraus. Am. Chem. J. **20**-824-1898. — ([343]) Cailletet. C. R. **75**-1271-1872. — ([344]) Busnikoff. J. Soc. Chim. Russe. **30**-418-1898. — ([345]) Rohland. Z. anorg. Chem. **18**-327-1898. — ([346]) Hanamann. Pharm. Viertelj. **13**-10-1864. — ([347]) Bishoff. Jahresb. Techn. **10**-210-1864. — ([348]) Rüdorff. Ber. Chem. Gesell. **2**-68-1869. — ([349]) Rüdorff. An. Ph. Chem. Pogg. **122**-337-1864. — ([350]) Blagden. Ph. Tr. Roy. Soc. **78**-277-1788. — ([351]) Despretz. An. Ch. Ph. (2)-**70**-49-1839; C. R. **5**-19-1837. — ([352]) Rüdorff. An. Ph. Chem. Pogg. **114**-63-1861; **116**-55-1862; **145**-620-1872. — ([353]) Rossetti. Atti del reale Istituto Veneto (3)-**13**-1419-1868. — ([354]) Raoult. Journal de Physique (2)-**3**-16-1884; C. R. **98**-510-1884; **124**-885-1897; **125**-755-1897; **126**-385-1898; B. Soc. Ch. **21**-610-1899. — ([355]) Guthrie. Ph. Mag. (4)-**49**-1-1875; (5)-**1**-455-1876; **2**-211-1876. — ([356]) Mendeleeff. Ber. Chem. Gesell. **8**-540-1875. — ([358]) Ponsot. B. Soc. Ch. **21**-356 et 764-1899. — ([359]) Holland. An. Ph. Chem. Wiedm. **50**-261-1893. — ([360]) Pickering. Ber. Chem. Gesell. **19**-528-1886; **25**-1514-1892; **26**-1221-1893. — ([361]) Jones. Ber. Chem. Gesell. **26**-1655-1893; Z. ph. Chem. **11**-110 et **12**-623-1893. — ([362]) De Coppet. Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences naturelles (2)-**11**-1-1871. — ([363]) Chroustchoff. C. R. **131**-885-1900. — ([364]) Nernst et Abegg. Z. ph. Ch. **15**-694-1894. — ([365]) Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **97**-20-1856. — ([366]) Legrand. An. Ch. Ph. (2)-**59**-428-1835. — ([367]) Griffiths. Quart. J. Sc. Litt. Arts. **18**-89-1825. — ([368]) Droop Richmond. The analyst. **18**-142-1893. — ([369]) Gerlach. Z.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Coefficient d'abaissement de la tension de vapeur (pour 1 gr. de sel dans 100^{cc} d'eau) $\delta = 0{,}00601$ ([370 à 373 a]).

Pour la dissociation électrolytique des solutions de sel et leur conductibilité moléculaire, voyez ([374 à 388, 374 a, 375 a]).

De nombreuses déterminations ont été faites sur les propriétés physiques des solutions, voyez : *Chaleurs spécifiques* ([389 à 393]). *Indice de réfraction* ([396 à 400]). *Compressibilité* ([401 à 402]). *Pouvoir rotatoire magnétique* ([403, 403 a]). *Constante de capillarité* ([404, 404 a]). *Diffusion des solutions* ([405, 405 a]). Sa chaleur de formation est de + 97 900 Cal et sa chaleur de dissolution : Na Cl + 100 H^2 O à t : 1260 + 29,5 (t — 15°) ([406 à 413]).

Propriétés chimiques. — 1° **Sel solide.** — Le chlorure de sodium est un composé stable ne réagissant que difficilement sur la plupart des corps. L'hydrogène ne le réduit à aucune température. Le fluor à froid en déplace le chlore (Moissan). Le brome, vers 400°, transforme en bromure environ 7,16 pour 100 du sel employé ([414]). L'iode, d'après Le Roux ([415]), serait aussi susceptible de mettre du chlore en liberté. L'oxygène ne réagit qu'au rouge clair avec mise en liberté de traces de chlore ([416]). Le soufre et le sélénium sont sans action (Le Roux).

Le chlorure de sodium absorbe 2 volumes de gaz chlorhydrique, ce qui rend vraisemblable la formation d'un chlorhydrate de chlorure décomposable par l'eau (Berthelot) ([417]). La vapeur d'eau surchauffée n'exercerait,

anal. Chem. **26**-413-1887. — ([370]) Wüllner. An. Ph. Chem. Pogg. **103**-529-1858. — ([371]) Wrebsky. Journal de la Société physico-chimique Russe **32**-593-1900. — ([372]) Emden. An. Ph. Chem. W. **103**-529-1887. — ([373]) Kablukow. Journal de la Société physico-chimique Russe **23**-388-1891. — ([373 a]) Pauchon. C. R. **89**-752-1879. — ([374]) Kohlrausch. An. Ph. Chem. Wiedm. **6**-1 et 145-1879; **11**-653-1880; **26**-161-1885. — ([374 a]) Cohen. Z. ph. Chem. **25**-1-1898. — ([375]) Sheldon. An. Ph. Chem. Wiedm. **34**-122-1888. — ([375 a]) Zanninowich et Tessarin. Z. ph. Ch. **19**-251-1896. — ([376]) Kohlrausch et Maltby. Sitz. prüss. Akad. 665-1889. — ([377]) Franklin et Kraus. Am. Chem. J. **24**-83-1900. — ([378]). Braun. An. Ph. Chem. Pogg. **154**-161-1875. — ([379]) Bein. An. Ph. Chem. Wiedm. **46**-29-1892. — ([381]) Krannhals. Z. ph. Chem. **5**-250-1890. — ([382]) Vicentini. Atti di Torino **20**-869-1884-85. — ([383]) Klein. An. Ph. Chem. Wiedm. **27**-151-1886. — ([384]) Bender. An. Ph. Chem. Wiedm. **22**-179-1884. — ([385]) Bergrenn. An. Ph. Chem. Wiedm. **1**-499-1877. — ([386]) Trötsch. An. Ph. Chem. Wiedm. **41**-259-1890. — ([387]) Walden. Z. ph. Ch. **2**-49-1888. — ([388]) Holland. An. Ph. Chem. Wiedm. **50**-261-1893. — ([389]) Tammann. Z. ph. Chem. **18**-625-1895. — ([390]) Schiller. An. Ph. Chem. Pogg. **136**-70-1869. — ([391]) Winkelmann. An. Ph. Chem. Pogg. **149**-1 et 492-1873; **153**-493-1874. — ([392]) Thomsen. An. Ph. Chem. Pogg. **142**-337-1871. — ([393]) Person. An. Ch. Ph. (3)-**33**-457-1851. — ([394]) Marignac. An. Sc. ph. nat. (2)-**55**-115-1876. — ([395]) Strombeck. Z. ph. Ch. **11**-139-1893. — ([396]) Doumer. C. R. **110**-40-1890. — ([397]) Biron. Journal de la Société physico-chimique Russe **30**-555-1898. — ([398]) Bary. C. R. **114**-827-1892. — ([399]) Schütt. Z. ph. Ch. **5**-549-1890. — ([400]) Le Blanc et Rohland. Z. ph. Chem. **19**-261-1896. — ([401]) Schümann. An. Ph. Chem. Wiedm. **31**-14-1887. — ([402]) Röntgen et Schneider. An. Ph. Chem. Wiedm. **31**-1000-1897. — ([403]) Perkin. J. Chem. Soc. **65**- 20-1894. — ([403 a]) Jahn. An. Ph. Chem. Wiedm. **43**-280-1891. — ([404]) Linebarger. J. Amer. Chem. Soc. **21**-411-1899. — ([404 a]) Valson. **74**-105-1872. — ([405]) Marini. Atti. ac. Lincei **4**-155- . — ([405 a]) Schumeister. Chem. Centr. Bl. 569-1879. — ([406]) Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**4**-104-1875 et Essai de mécanique chimique. Paris 1879. — ([407]) Thomsen. Thermochemische Untersuchungen Leipzig. 1882. — ([408]) Berthelot et Ilosway. An. Ch. Ph. (5)-**29**-302-1883. — ([410]) Dunnington et Hoggard. Am. Chem. J. **22**-207-1899. — ([411]) Colson. C. R. **133**-585 et 1207-1901. — ([412]) Stackelberg. Z. ph. Chem. **20**-159-1896. — ([413]) Schönn. An. Ph. Chem. Wiedm. **45**-195-1892. — ([414]) Potilitzine. Ber. Chem. Gesell. **9**-1025-1876; **12**-2370-1879. — ([415]) Le Roux. C. R. **67**-1022-1868. — ([416]) Schulze. J. prakt. Chem. (2)-**21**-407-1880. — ([417]) Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**23**-99-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

d'après Kunheim ([418]), aucune action sur le chlorure de sodium. Toutefois à haute température, surtout en présence de certains corps (silice, chaux, kaolin, alumine, soude caustique, par exemple), il se produit un dégagement d'acide chlorhydrique ([419 à 421]) (Spring).

L'hydrogène sulfuré réagit sur le chlorure fondu avec formation de sulfure (Kingzett) ([422]). L'anhydride sulfurique donne, d'après certains auteurs, une combinaison double $(SO^3)^4NaCl$ [?] ; suivant d'autres, au contraire, il y aurait formation de pyrosulfate et de chlorure de sulfuryle ([423 à 426]). Plusieurs anhydrides, tels que les anhydrides phosphorique ([430]), chromique, molybdique fournissent également, à température convenable, des chlorures d'acide (Fehling) ([429]). En présence de l'oxygène, un grand nombre d'acides sont susceptibles de décomposer le chlorure de sodium avec mise en liberté de chlore ([420 et 431 à 433]) : le déplacement du chlore par l'oxygène devient ici possible, grâce à la réaction secondaire de l'acide sur l'oxyde formé. Citons, entre autres, l'acide azotique, l'acide borique. L'argile anhydre et l'alumine donnent également du chlore dans les mêmes conditions ; en opérant en présence de vapeur d'eau, on obtient un dégagement d'acide chlorhydrique. Il nous suffit de rappeler ici la préparation de l'acide sulfurique par l'action, vers 400°, sur le chlorure de sodium, d'un mélange d'acide sulfureux, d'oxygène et de vapeur d'eau (Hargreave) et la préparation du chlore, indiquée par Barreswill ([434]), consistant à chauffer au rouge un mélange de chlorure de sodium et de sulfate de fer.

Chauffé dans la vapeur de sodium (ou de potassium) le chlorure de sodium prend, le plus souvent, une teinte violacée. La coloration a été attribuée à la formation d'un sous-chlorure. Le potassium est, du reste, susceptible de déplacer complètement le sodium avec formation de chlorure de potassium (Davy). De même le calcium déplace le métal alcalin au rouge sombre (Moissan). Le magnésium à haute température donne du chlorure de magnésium et un produit décomposant l'eau à la température ordinaire (Seubert et Schmidt) ([435]). L'aluminium le réduit aussi facilement ([436]). Par voie sèche, il produit une double décomposition avec un certain nombre de sels : les sulfate et pyrophosphate de plomb, le pyrophosphate de zinc ([437]). Avec le bisulfate d'ammoniaque, il donne d'abord un sulfate double et de l'acide chlorhydrique, puis du bisulfate de soude et de l'ammoniac ([438]).

1881. — ([418]) Kunheim. Dissertation-Göttingen 1861. — ([419]) Tilghman. Chem. Pharm. Centr. Bl. 448-1848. — ([420]) Gorgeu. C. R. **102**-1108 et 1164-1886. — ([421]) Spring. Ber. Chem. Gesell. **18**-345-1885. — ([422]) Kingzett. J. Chem. Soc. **26**-456-1873. — ([423]) Sertürner. An. Ph. Gilbert. **72**-109-1822. — ([424]) Döbereiner. An. Ph. Gilbert. **72**-331-1822. — ([425]) Rose. An. Ch. Pharm. Liebig. **19**-184-1836. — ([426]) Schultz-Sellack. Ber. Chem. Gesell. **4**-109-1871. — ([427]) Schultz. Ber. Chem. Gesell. **15**-2385-1882. — ([428]) Rosenstiel. C. R. **53**-158-1861. — ([429]) Fehling. Neues Handwörterbuch der chemie **4**-1886. — ([430]) Kolbe et Lautemann. An. Ch. Pharm. Liebig. **113**-240-1860. — ([431]) Lamy. B. Soc. Chim. (2)-**20**-2-1873. — ([432]) Delalande et Prud'homme. B. Soc. Chim. (2)-**20**-2-1873. — ([433]) Hargreave et Robinson. B. Soc. Enc. 358-1873. — ([434]) Barreswill. J. Pharm. Ch. (3)-**17**-443-1850. — ([435]) Seubert et Schmidt. An. Ch. Pharm. Liebig. **267**-218-1892. — ([436]) Frank. Chem. Zeit. **22**-256-1898.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Pour l'électrolyse de la vapeur de chlorure de sodium, voyez Wilson [439] ; pour la dissociation de cette vapeur, voyez De Sanderval [439 bis].

2° **Sel dissous.** — La plupart des acides, ajoutés à la solution de chlorure de sodium, déterminent un partage de la base ; l'acide carbonique lui-même, à basse température, et sous pression, détermine une mise en liberté d'acide chlorhydrique avec formation de bicarbonate [440-441]. Les bicarbonates alcalins (ou les solutions de carbonates neutres saturées d'acide carbonique), les carbonates de magnésium, d'ammonium, de potassium, de chaux fournissent également du bicarbonate de sodium [442-444] (Voy. *Industrie des composés du sodium*, p. 272). Le magnésium, en réagissant sur les solutions de sel, ne paraît donner un dégagement d'hydrogène [445-447] que grâce à la présence d'impuretés (*Sodium*) dans le métal [435]. Le cuivre, le zinc, le fer, le plomb, le laiton donnent des chlorures basiques [448-448 bis]. Avec l'aluminium, on obtient des résultats analogues [449]. Traité par l'oxyde de plomb, surtout en présence de la chaux, le chlorure de sodium fournit de la soude caustique [450]. Les solutions d'azotate de potassium et de chlorure de sodium font la double décomposition [451]. Un grand nombre de sulfates métalliques, en solution (Mg; Fe, Zn, Mn, etc.), fournissent aussi du sulfate de sodium par double décomposition.

L'électrolyse des solutions de chlorure, pratiquée aujourd'hui sur une grande échelle dans l'industrie, fournit un mélange en proportions variables, suivant les conditions de l'expérience, d'hypochlorite et de chlorate (Voyez *Industrie des sels alcalins*).

Applications. — Au point de vue industriel, le chlorure de sodium est la matière première qui fournit le sodium et le chlore. Au point de vue physiologique, son rôle est important, et sa saveur spéciale en fait un des condiments les plus répandus [464 a]. Quoiqu'il paraisse avoir une influence favorable sur la végétation de certaines plantes, son usage, comme engrais, ne s'est pas répandu. Par contre, il a pris une certaine importance dans l'hygiène du bétail. Les bêtes à laine, comme les bêtes bovines, en sont très friandes.

Chlorure de sodium hydraté $NaCl, 2H^2O$. — Un seul hydrate est bien connu, l'hydrate $NaCl, 2H^2O$. Il a été signalé par Löwitz en 1793 [452], et son existence, confirmée ensuite par Fuchs [453] et Nölle [454] qui lui attribuaient 3 molécules d'eau de cristallisation. Il se forme, en re-

— [437] Marguerite. Polyt. Central. Bl. 1459-1855. — [438] Smith. J. Soc. Chem. Ind. **15**-3-1896. — [439] Wilson. Ph. Mag. (6)-**4**-207-1902. — [439 bis] De Sanderval. C. R. **116**-641-1893. — [440] Müller. Ber. Chem. Gesell. **3**-40-1870. — [441] Schulz. Archiv. Pflüger **27**-454-1882. — [442] Schlœsing et Rolland. An. Ch. Ph. (4)-**14**-5-1868. — [443] Solvay. B. Soc. Chim. (2)-**19**-479-1873. — [444] Weldon. Mechanic magazin 150-1866. — [445] Kern. Chem. N. **32**-309-1875. [446] Roussin. Z. anal. Chem. **6**-100-1867. — [447] Tommasi. B. Soc. Chim. (3)-**21**-885-1899. — [448] Unger. J. prakt. chem. **8**-297-1836. — [448 a] Siersch. Sitz. Akad. Wien **55**-97-1867. — [449] Ditte. C. R. **127**-919-1898. — [450] Bachet. Chem. N. **21**-148-1870. — [451] Longchamps. Revue scientifique et industrielle. **33**-177-1848. — [452] Löwitz. An. Crell. 314-1793. — [453] Fuchs, archiv. Kastner **7**-407-1826. — [454] Nölle. An. Ch.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

froidissant, une dissolution saturée de sel au-dessous de — 10° et même, d'après Nölle, au-dessous de — 5°. Ehrenberg [455] et Frankenheim [456] ont pu constater sa formation passagère aux températures ordinaires, en observant au microscope l'évaporation de quelques gouttes d'une solution de chlorure de sodium.

Tables hexagonales [457 à 459] monocliniques. PF : 0° environ. A la température ordinaire, elles se transforment en sel anhydre [460].

— $NaCl, H^2O$. — Bewan [461] a obtenu cet hydrate en faisant cristalliser du chlorure de sodium par refroidissement d'une solution chlorhydrique chaude.

— $NaCl, 10\,H^2O$ [462–464]. — Cet hydrate qu'on obtient en refroidissant à — 23° une solution renfermant 32,5 pour 100 de sel, ne paraît pas, d'après les expériences d'Orloff, avoir une existence certaine.

Les recherches cryoscopiques, sur les solutions de sel marin, tendent en outre à faire admettre en solution l'existence d'autres hydrates définis, mais ceux-ci n'ont pu être isolés.

Chlorure de sodium ammoniacal $NaCl.5AzH^3$ (Joannis). — Il a été obtenu en dissolvant le chlorure de sodium dans l'ammoniaque liquéfié. Par évaporation, on obtient de fines aiguilles blanches. Tension à — 24° : 777mm, à — 7° : 2130mm [1315].

BROMURE DE SODIUM $NaBr = 103{,}01$ (Na : 22,38 ; Br : 77,62)

État naturel. — On le rencontre en petite quantité dans un assez grand nombre d'eaux minérales et dans l'eau de mer.

Préparation. — D'après Knolbloch [465], on l'obtient facilement par double décomposition entre le bromure de calcium et le sulfate de soude. Le bromure de sodium peut encore se préparer par tous les procédés indiqués précédemment pour la préparation du bromure de potassium. Castelhaz [466] a recommandé particulièrement la décomposition du bromure d'ammonium (préparé par addition de brome à une solution d'ammoniaque) par la soude ou le carbonate de soude.

Au-dessous de 50° environ, les solutions laissent déposer un sel hydraté $NaBr, 2H^2O$. Au-dessus de cette température, le sel cristallise anhydre.

Propriétés physiques. — Le sel anhydre est en aiguilles d'un blanc un peu mat [467] plus facilement fusibles que les cristaux de chlorure et ne donnant pas de cristaux mixtes avec le bromure de potas-

Pharm. Liebig. **2**-93-1832. — [455] Ehrenberg. An. Ph. Chem. Pogg. **36**-240-1835. — [456] Frankenheim. An. Ph. Chem. Pogg. **37**-658-1836. — [457] Mitscherlich. An. Ph. Chem. Pogg. **17**-385-1829. — [458] Hankel. An. Ph. Chem. Pogg. **53**-625-1841. — [459] Marx. J. Chem. Ph. Schweig. **49**-161-1827. — [460] De Coppet. C. R. **74**-528-1872. — [461] Bewan. Chem. N. **35**-17-1877. — [462] Guthrie. Ph. Mag. (4)-**49**-9-1875. — [463] Mendeleeff. Ber. Chem. Gesell. **8**-540-1875. — [464] Orloff. Journal de la Société physico-chimique Russe. **28**-715-1896. — [464 a] Rabuteau. C. R. **73**-1590-1871. — [465] Knolbloch. Pharmaceutische Zeitung. **42**-190-1897. — [466] Castelhaz. C. R. **70**-1050-1870. — [467] Henry.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

sium ([468]). PF. ([469 à 474]) 733° (Ramsay et Eumorfopoulos). $D_{170,3}$ ([475 à 479]), 3,198 (Favre et Valson). La volatilité du chlorure, étant prise pour unité, la volatilité du bromure est de 1,727 (Bunsen) ([480]). Chaleur spécifique 0,13842 (Regnault) ([481]). Constante de capillarité du sel fondu, $5^{mg},00$ (Quincke) ([479]). Wilson a étudié l'électrolyse de la vapeur de bromure ([479 a]).

La solubilité dans l'eau est plus grande que celle du sel marin et est influencée par la présence, dans la liqueur, d'un grand nombre de composés ([482 à 485]). La densité des solutions a été donnée par Gerlach ([486–487]).

Le bromure de sodium est plus soluble aussi que le chlorure dans l'alcool : 6 parties de sel se dissolvent dans 100 parties d'alcool à 90°. Linebarger a déterminé la solubilité dans le mélange eau-alcool-acétone ([488]).

La dissolution du bromure dans l'eau se fait avec absorption de chaleur, 20 gr de sel se dissolvant dans 20 gr d'eau abaissent la température de 21°,25 à 8°,58 ([489]).

D'après Rüdorff, l'abaissement δ du point de congélation, pour les solutions étendues est donné par la formule : $\delta = 0{,}189\,S$. (S : quantité de bromure calculé à l'état de $NaBr, 4H^2O$ dissoute dans 100 cc) ; d'après de Coppet, l'abaissement serait $\delta = 0{,}216\,S$, le bromure étant supposé exister à l'état de $NaBr, 3H^2O$.

La solution saturée bout à 121° ([482 et 490]). *Pour la dissociation électrolytique et les conductibilités moléculaires des solutions,* voyez ([491 à 493]).

Voyez : *Pour la chaleur spécifique des solutions* : ([494]) ; *pour la conductibilité calorifique des solutions* : ([495]) ; *pour l'indice de réfraction des solutions* : ([495 a]) ; *pour les phénomènes de capillarité* : ([495 b]) ; *pour les phénomènes de diffusion* : ([494 c]).

Le bromure de sodium se dissout facilement dans l'ammoniaque liquide ([496]). Sa chaleur de formation est de + 86 100 Cal et sa chaleur de dissolution — 300 Cal ([497–498]).

Propriétés chimiques. — Le fluor réagit sur ce sel avec incandescence (Moissan). Le chlore attaque déjà à froid le bromure de sodium ;

J. Pharm. Ch. (2)-**15**-54-1829. — ([468]) Krickmeyer. Z. ph. Ch. **21**-53-1896. — ([469]) Carnelley. J. Chem. Soc. **29**-489-1876; **33**-273-1878. — ([470]) Meyer et Riddle. Ber. Chem. Gesell. **26**-2443-1893. — ([471]) Meyer, Riddle et Lamb. Ber. Chem. Gesell. **27**-3129-1894. — ([472]) Poincaré. An. Ch. Ph. (6)-**21**-312-1890. — ([473]) Mc. Crae. An. Ph. Chem. Wiedm. **55**-95-1895. — ([474]) Ramsay et Eumorfopoulos. Ph. Mg. (5)-**41**-560-1902. — ([475]) Favre et Valson. C. R. **77**-579-1873. — ([476]) Schiff. An. Ch. Pharm. Lieb. **108**-21-1858. — ([477]) Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **99**-435-1856. — ([478]) Tscherneak. Sitz. Akad. Wien. **45**-603-1862. — ([479]) Quincke. An. Ph. Chem. Pogg. **138**-141-1869. — ([479 a]) Wilson. Ph. Mag. (6)-**4**-207-1902. — ([480]) Bunsen. An. Ch. Pharm. Lieb. **138**-257-1866. — ([481]) Regnault. An. Ch. Ph. (3)-**1**-129-1841. — ([482]) Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **97**-14-1856. — ([482 bis]) Ditte. An. Ch. Ph. (7)-**10**-556-1897. — ([483]) De Coppet. An. Ch. Ph. (5)-**30**-419-1883. — ([484]) Etard. C. R. **98**-1432-1884. — ([485]) V. Hauer. Sitz. Akad. Wien. **53**-221-1866. — ([486]) Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **95**-110-1855. — ([487]) Gerlach. Z. anal. Chem. **8**-285-1869. — ([488]) Linebarger. Am. Chem. J. **16**-214-1894. — ([489]) Pohl. Chem. N. **5**-115-1862. — ([490]) Schlamp. Z. ph. Ch. **14**-272-1894. — ([491]) Chroutschoff. C. R. **108**-1003-1889. — ([492]) Jones. Z. Ph. Ch. **31**-114-1899. — ([493]) Zanninovich et Tessarin. Z. ph. Ch. **19**-251-1896. — ([494]) Marignac. Ar. Sc. ph. nat. (2)-**55**-115-1876. — ([495]) Jäger. Sitz. Akad. Wien. **99**-245-1890. — ([495 a]) Le Blanc et Rohland. Z. ph. Ch. **19**-261-1896. — ([495 b]) Valson. C. R. **74**-103-1872. — ([495 c]) Schumeister. Chem. Centr. Bl. 569-1879. — ([496]) Franklin et Kraus. Am. Chem. J. **20**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

la réaction, très lente, est facilitée par la présence de vapeur d'eau. L'oxygène ne met en liberté que des traces de brome, même lorsqu'on opère à haute température [499]; suivant Schulze, l'attaque serait nulle [500]. En présence de silice ou de kaolin, le bromure est plus facilement décomposable que le chlorure de sodium (Gorgeu) [501].

Suivant Berthelot [502], le bromure de sodium absorbe l'acide bromhydrique avec formation d'un bromhydrate de bromure. Ce bromhydrate traité par du mercure dégage de l'hydrogène. L'acide chlorhydrique donne naissance à une petite quantité de chlorure [502 a]. L'acide sulfurique, même dilué, transforme en partie le bromure en sulfate : suivant la concentration de l'acide, une partie plus ou moins grande de brome est mise en liberté [503]. Chauffé dans un creuset avec du chlorure d'ammonium, le bromure de sodium se transforme en chlorure (Rose) [504].

Propriétés physiologiques. — Le bromure de sodium a une saveur spéciale plutôt que salée (Henry) [515]. D'après Castelhaz, il réagit à la façon du bromure de potassium, mais son action est plus efficace, son absorption plus prompte et son élimination plus régulière [516].

Bromure de sodium hydraté $NaBr, 2H^2O$. — Cet hydrate cristallise des solutions aqueuses à une température inférieure à 50° [505–506] en prismes monocliniques de densité 2,165 [507 et 508]. D'après Richards et Churchill, le sel devient anhydre à 50°,70° [509–510].

L'hydrate est moins soluble que le sel anhydre, si bien qu'une solution saturée de sel anhydre est sursaturée par rapport au sel hydraté [511].

Thermochimie : voyez [512–513].

— $NaBr, 5H^2O$. — Se dépose, d'après Panfiloff [510], des eaux mères du sel précédent en aiguilles. PF : — 25°5.

— $NaBr, 1,5\,H^2O$ (?). D = 2.340. — (Joule et Plaifair) [514].

IODURE DE SODIUM NaI = 149,90. (Na : 15,58 I : 84,62)

État naturel. — L'iodure de sodium paraît exister dans l'eau de la mer et de nombreuse sources, ainsi que dans un certain nombre de plantes (*voyez Iode*, p. 152). On le rencontre, d'après Jacquelain [517], dans le nitrate de soude naturel de l'Amérique du Sud : suivant Grüne-

829-1898. — [497] Thomsen. Thermochemische Untersuchungen. Leipzig 1882. — [498] Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**23**-96-1881 ; Essais de mécanique chimique. Paris 1879. — [499] Potilitzine. Ber. Chem. Gesell. **12**-695-1879. — [500] Schulze. J. prakt. Chem. **21**-407-1880. — [501] Gorgeu. C. R. **102**-1165-1886. — [502] Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**23**-96-1881. — [502 a] Berthelot. C. R. **92**-436-1881. — [503] Addyman. J. Chem. Soc. **62**-94-1892. — [504] Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **74**-562-1849. — [505] Mitscherlich. An. Ph. Chem. Pogg. **17**-385-1829. — [506] De Coppet. An. Ch. Ph. (5)-**30**-419-1883. — [507] Favre et Valson. C. R. **77**-579-1873. — [508] Krickmeyer. Z. ph. Chem. **21**-53-1896. — [509] Richards et Churchill. Z. ph. Chem. **28**-313-1899. — [510] Panfiloff. Journal de la Société physico-chimique russe **25**-262-1893. — [511] Etard. C. R. **98**-1452-1884. — [512] Ditte. An. Ch. ph. (7)-**10**-556-1897. — [513] Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**23**-96-1881. — [514] Joule et Playfair. J. Chem. Soc. **2**-401-1845. — [515] Henry. J. Pharm. Ch. (2)-**15**-54-1829. — [516] Castelhaz.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

berg ([518]), il s'y trouverait à l'état d'*iodure double de magnésium et de sodium*.

Préparation. — L'iodure de sodium peut se préparer exactement de la même manière que l'iodure de potassium. Il nous faut cependant noter que la méthode qui consiste à calciner au rouge l'iodate ne fournit qu'un produit très impur (*voyez plus loin*). Les procédés qui paraissent les plus avantageux consistent à traiter la soude caustique en dissolution par de l'iode, et à réduire ultérieurement l'iodate formé ([519-520]), ou à décomposer l'iodure de calcium par le sulfate de soude (Knolbloch) ([521]).

D'après Chiappe et Melesci ([522]), l'iodure de fer par double décomposition fournit également de l'iodure de sodium pur. D'après Girault, en traitant l'iode par la soude et calcinant le résidu avec du charbon, on obtient un mélange d'iodure et de carbonate ([523]). En reprenant par l'eau, les cristaux qui se déposent entre 40°-50° sont anhydres, les cristaux qui se forment au-dessous de cette température renferment $2H^2O$.

Propriétés physiques. — Cristaux cubiques ([524]) déliquescents à l'air humide. PF : ([525 à 530]) 603° (Ramsay et Eumorfopoulos). D ([528, 531 et 532]) : 3,654 (Favre et Valson). Chaleur spécifique ([533 et 534]) 0,0881 (Schüller). La volatilité du chlorure étant égale à 1, celle de l'iodure est de 2,36 (Bunsen) ([535]).

L'iodure de sodium est très soluble dans l'eau ([536-539 *a*]).

La densité des solutions a été déterminée par Gerlach et par Kohlrausch ([540-542]).

L'iodure de sodium se dissout assez bien dans l'alcool : 100 parties d'alcool à 90° dissolvent 8 parties de sel. Ditte à donné la solubilité dans l'eau en présence d'acide iodhydrique ou de soude ([543]).

D'après Rüdorff, l'abaissement du point de congélation des solutions est donné par la formule $\delta = 0{,}152$ S. (S étant la quantité de sel dissous calculé en $NaI, 4H^2O$ dissous dans 100 parties d'eau) ([544]). D'après de

C. R. **70**-1050-1870. — ([517]) Jacquelain. B. Soc. Enc. **54**-652-1855. — ([518]) Grüneberg. Encyclopédie Frémy **2**-631.— ([519]) Stephani. J. Pharm. Chem. (3)-**26**-450-1854. — ([520]) Croft. Chemical Gaz. **14**-122-1856. — ([521]) Knolbloch. Pharm. Zeit. **42**-190-1897. — Francis ([522]) Chiappe et Melesci. Ber. Chem. Gesell. **9**-1127-1876. — ([523]) Girault. J. Pharm. Ch. (2)-**27**-388-1841. — ([524]) Mitscherlich. An. Ph. Chem. Pogg. **17**-385-1829. — ([525]) Carnelley J. Chem. Soc. **29**-489-1876; **33**-273-1878. — ([526]) Meyer et Riddle. Ber. Chem. Gesell. **26**-2443-1893. — ([527]) Meyer, Riddle et Lamb. Ber. Chem. Gesell. **27**-3129-1894. — ([528]) Poincaré. An. Ch. Ph. (6)-**21**-312-1890. — ([529]) Mc. Crae. An. Ph. Chem. Wiedm. **55**-95-1895. — ([530]) Ramsay et Eumorfopoulos. Ph. Mag. (5)-**41**-260-1902. — ([531]) Favre et Valson. C. R. **77**-579-1873. — ([532]) Filhol. An. Ch. Ph. (3)-**21**-415-1847. — ([535]) Regnault. An. Ch. Ph. (3)-**1**-129-1841. — ([534]) Schüller. An. Ph. Chem. Pogg. **136**-235-1869. — ([535]) Bunsen. An. Chem. pharm. Liebig **138**-257-1866. — ([536]) De Coppet. An. Ch. Ph. (5)-**30**-423-1883. — ([537]) Etard. C. R. **98**-1432-1884. — ([538]) Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **97**-14-1856. — ([539]) V. Hauer. Sitz. Akad. Wien. **53**-221-1866. — ([539 *a*]) Schmidt. Monatsh. für Chem. **11**-35-1890. — ([540]) Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **103**-67-1858; **108**-20 et 120-1859. — ([541]) Gerlach. Z. anal. Chem. **8**-285-1869. — ([542]) Kohlrausch. An. Ph. Chem. Wiedm. **6**-1 et 145-1879. — ([543]) Ditte. An. Ch. Ph. (7)-**10**-556-1897. — ([544]) Rüdorff. An. Ph. Chem. Pogg. **116**-55-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Coppet, en calculant le poids d'iodure à l'état de trihydrate $NaI, 5H^2O$ la formule serait $\delta = 0{,}170\ S$ [545]. La solution saturée bout à 141° (Kremers) [546 et 547]. *La Conductibilité moléculaire des solutions* a été étudiée surtout par Kohlrausch [548], la chaleur spécifique par Marignac et par Schuller [550-551], et les phénomènes capillaires des solutions d'iodure, par Valson [551 a].

L'iodure de sodium se dissout très bien dans l'ammoniaque liquide [552]. La diffusibilité des solutions d'iodure a été donnée par Thomsen [553 et 553 a].

Sa chaleur de formation est de + 69 100 Cal et sa chaleur de dissolution + 13 700 Cal [553 b et 554].

Propriétés chimiques. — L'iodure de sodium, maintenu longtemps en fusion au contact de l'air, perd de très petites quantités d'iode en acquérant une réaction alcaline. Il est vraisemblable que cette décomposition partielle est due à la formation auxiliaire de l'iodate de sodium [554 a]; elle est plus facile qu'avec l'iodure de potassium [555]. Par abandon au contact de l'air, il prend, après un temps suffisant, une légère teinte rosée, par suite de sa transformation partielle en iode libre et carbonate [556]. Il est curieux que cette réaction ne se produise pas au contact de l'eau, même à 70-80°.

L'iodure de sodium s'enflamme au contact de l'acide perchlorique [557]. Il réduit lentement les solutions de periodate à l'état d'iodate (Péchard) [558]. Chauffé au contact de l'air, avec du charbon, il se transforme en grande partie en carbonate. La silice et le kaolin l'attaquent beaucoup plus facilement que les chlorure et bromure correspondants (Gorgeu) [559]. L'iodure de sodium sec ou en solution dans l'eau, absorbe l'acide sulfureux en donnant une combinaison double, facilement dissociable (Péchard) [560 et 561]. La solution de l'iodure dans l'anhydride sulfureux liquide est jaune : ces solutions ont été étudiées au point de vue de leur conductibilité électrique par Walden [549]. Enfin nous rappellerons que l'étude de la décomposition de l'iodure par le bioxyde de plomb a été poursuivie par Ditte [562].

Iodure de sodium hydraté $NaI, 2H^2O$. — Il cristallise en prismes ou tables monocliniques (Mitscherlich) [563]. D'après Girault [556] les prismes en général aplatis et striés longitudinalement tombent en

1862; **145**-620-1872. — [545] De Coppet. An. Ch. Ph. (4)-**25**-506-1872. — [546] Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **97**-14-1856. — [547] Schlamp. Z. ph. Ch. **14**-272-1894. — [548] Kohlrausch. An. Ph. Chem. Wiedm. **6**-1 et 145-1879. — [549] Walden. Ber. Chem. Gesell. **32**-2862-1900. — [550] Marignac. Ar. Sc. ph. nat. (2)-**55**-113-1876. — [551] Schuller. An. Ph. Chem. Pogg. **136**-235-1869. — [551 a] Valson. C. R. **74**-105-1872. — [552] Franklin et Kraus. Am. Chem. J. **20**-824-1898. — [553] Schumeister. Chem. Centr. Bl. 369-1879. — [553 a] Kavalki. An. Ph. Chem. Wiedm. **52**-500-1894. — [553 b] Thomsen. Thermochemische Untersuchungen; Leipzig, 1882. — [554] Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**4**-104-1875. — [554 a] Berthelot. Essai de mécanique chimique. Paris 1879. — [555] Schulze. J. prakt. Chem. (2)-**21**-407-1880. — [556] Girault. J. Pharm. Ch. (2)-**27**-588-1841. — [557] Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**27**-217-1882. — [558] Péchard. C. R. **130**-1705-1900. — [559] Gorgeu. C. R. **102**-1164-1886. — [560] Péchard. C. R. **130**-1188-1900. — [561] Schönbein. J. prakt. Chem. **54**-359-1852. — [562] Ditte. C. R. **93**-64-1881. — [563] Mitscherlich. An. Ph. Chem. Pogg. **17**-385-1829. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

déliquescence à l'air humide. Si l'air est trop sec, ils deviennent au contraire efflorescents. Ils subissent la fusion aqueuse à température peu élevée. PF : 47° (Panfiloff) (563). (Voyez aussi de Coppet 566). D = 2,448 (567). Au contact de l'air, cet hydrate est moins altérable que le sel anhydre. Sa solubilité dans l'eau est considérable, plus grande encore que celle du sel anhydre (de Coppet, Etard). Berthelot a étudié ce corps au point de vue thermochimique (554).

— Na I, 5 H^2O. — Une solution de l'hydrate précédent saturée à — 17°,25 se prend parfois en une masse cristalline à — 14°. Les cristaux, ainsi formés, constituent l'hydrate à 5 H^2O. A — 15°,2, 100 parties d'eau dissolvent 132,2 parties de ce sel (De Coppet). Il fond au voisinage de — 10°, en se transformant en hydrate à 2 H^2O.

Propriétés physiologiques. — L'iodure de sodium se comporte en général à la façon de l'iodure de potassium.

Polyiodure. — La solution aqueuse d'iodure de sodium dissout facilement une quantité notable d'iode, mais cette solution se différencie de la solution d'iodure de potassium en ce qu'elle laisse dégager l'iode avec une grande facilité (556 et 568).

Chloroiodure. — Voyez, pour ce composé, les travaux de Jakowkine (568).

— Na Cl, ICl^3. 2 H^2O (569). — Cette combinaison se forme facilement en traitant, en présence d'une quantité d'eau trop faible pour obtenir une dissolution complète, même en chauffant, molécules égales de chlorure et d'iodure de sodium par un courant de chlore. Lorsque la solution est saturée de chlore, on refroidit, à basse température, et l'on abandonne dans un dessiccateur. Cristaux orthorhombiques a : b : c = 0,6745 à 1 : 0,5263.

Combinaisons du sodium avec l'oxygène. — L'oxygène fournit avec le sodium les combinaisons suivantes :

Na^5O	Na^2O	Na^2O^2	Na^2O^3
Sous-Oxyde	Protoxyde	Bioxyde	Peroxyde

Les trois premiers prennent naissance dans la combustion du sodium ; le peroxyde, découvert par Joannis, se forme par l'action de l'oxygène sur le sodammonium. A ces composés, il faut ajouter encore les corps décrits par certains auteurs tels que Na O (O H) ; Na O $(O H)^2$ et Na^2O^4, composés analogues à ceux qui sont formés par le potassium.

Sous-oxyde de sodium. — Na^5O. — C'est de Forcrand qui, reprenant les expériences de Davy et de Gay-Lussac et Thénard, a montré l'existence chimique de ce sous-oxyde (570).

(563) Panfiloff. J. Soc. Phys. Chim. russe **25**-262-1893. — (566) De Coppet. An. Ch. Ph. (5)-**30**-428-1883. — (567) Favre et Valson. C. R. **77**-579-1873. — (568) Jakowkine. Z. ph. Chem. **20**-19-1896. — (569) Wells et Wheeler. Am. J. Sc. (3)-**44**-42-1892. — (570) De Forcrand.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Préparation. — Dans une cornue de verre tubulée, on fait fondre une vingtaine de grammes de sodium. On y fait ensuite arriver un courant d'air sec et privé d'acide carbonique. Un peu au-dessous de son point de fusion, le métal se recouvre d'une couche grise, qui bientôt se soulève par place et forme des arborescences volumineuses grises. Ces arborescences constituent le sous-oxyde. On brise alors la cornue et l'on détache la couche superficielle. Il ne faut pas prolonger l'opération, car la matière grise s'enflamme bientôt en même temps que distille du peroxyde. Le résidu est constitué par un mélange des deux oxydes Na^2O et Na^2O^2.

Propriétés. — Substance grise poreuse, qui n'absorbe que lentement la vapeur d'eau. L'oxygène l'oxyde peu à peu en la blanchissant. Projetée dans l'eau, elle fournit de l'hydrogène pur : la décomposition se fait d'une façon violente. $Na^2_{sol} + O_{gaz} = Na^2O + 101\,550^{cal}$.

OXYDE DE SODIUM $Na^2O = 62{,}10$ (Na : 74,23, O : 25,77)

Préparation. — D'après Béketoff, on oxyde le sodium par un mélange d'oxygène et d'air atmosphérique : on obtient ainsi un mélange de protoxyde et de bioxyde qu'on fond avec un léger excès de sodium pour réduire le bioxyde [571]. Le bioxyde chauffé à haute température laisserait aussi, d'après Gay-Lussac et Thénard, un résidu de protoxyde.

Propriétés. — L'oxyde Na^2O constitue une masse grisâtre, à cassure conchoïdale dont la densité est, d'après Karsten, 2,805 [572]. Il est un peu volatil et conduit mal l'électricité. A l'air, il s'hydrate et se dessèche ensuite en passant à l'état de carbonate; en l'absence de vapeur d'eau, il n'absorbe pas l'acide carbonique [573]. Il se dissout dans l'eau avec un grand dégagement de chaleur, mais sans production d'hydrogène. Chauffé dans un courant d'hydrogène, il se transforme en un hydrate avec mise en liberté de sodium métallique

$$Na^2O + H = NaOH + Na.$$

Cette curieuse réaction, mentionnée par Béketoff, rend bien invraisemblable la prétendue formation d'oxyde anhydre à partir du sodium et de la soude, signalée par Davy.

L'ammoniac, dans des conditions appropriées, fournit de la soude caustique [574]. L'oxyde de carbone entre 290° et 310° donne du carbonate avec mise en liberté de métal.

Au-dessus de 320°, il se forme une combinaison noirâtre d'oxyde de carbone et de sodium. A 400°, l'acide carbonique détermine la formation de carbonate avec une vive incandescence (Béketoff).

L'iode le décompose complètement au rouge obscur [574 a et b].

C. R. **127**-564 et 514-1898; **128**-1449 et 1519-1899. — [571] Béketoff. J. Soc. Phys. Chim. russe **19**-57-1887. — [572] Karsten. J. Chem. Ph. Schweig. **65**-419-1852. — [573] Kolb. C. R. **64**-861-1867. — [574] Titherley. J. Chem. Soc. **65**-504-1894. — [574 a] Gay-Lussac. An. Ch. Ph. **91**-36-1814. — [574 b] Berthelot. C. R. **86**-628-1878. — [575] Béketoff. Ber. Chem.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Chaleur de formation : solide $+100\,900^{Cal}$; dissous $+155\,900^{Cal}$ ([570, 575 et 576]).

Gay-Lussac et Thénard, puis Berzélius ont fait l'analyse de cet oxyde ([577]).

OXYDE DE SODIUM HYDRATÉ ou SOUDE CAUSTIQUE

Na O H = 40,06 (Na : 57,54; O : 39,94; H : 2,52)

Préparation. — C'est l'alcali minéral des anciens chimistes, préparé aujourd'hui en grande partie à partir des *lessives rouges* formant les eaux mères de la fabrication du sel de soude par le procédé Le Blanc (*Voy.* p. 416). Dans les laboratoires, on utilise en général la décomposition du carbonate de soude par la chaux caustique. L'opération doit être faite en présence d'une quantité d'eau suffisante, sous peine de voir se produire la réaction inverse : la décomposition du carbonate de chaux par la soude. Le rendement n'est jamais théorique, une partie de la soude étant retenue par le carbonate de chaux (Scheurer-Kestner) ([578]).

On obtient ainsi la soude dite à la chaux, qui renferme les impuretés des matières qui ont servi à la préparer. Une cristallisation, dans l'alcool, élimine la majeure partie des matières étrangères (*soude à l'alcool*). On peut aussi, suivant Deacon, opérer la purification en déterminant la cristallisation du monohydrate ([579]). Lorsqu'on veut avoir un produit chimiquement pur, il faut décomposer le sodium par l'eau. L'opération peut se faire dans des vases d'argent ([579 a]), ou, comme l'a indiqué Rosenfeld ([580]), dans des creusets en fer munis de deux tubes dont l'un sert à l'introduction de l'eau, et l'autre au dégagement d'hydrogène ([581-584]).

Modes de formation. — La soude caustique prend naissance dans un grand nombre de réactions. Signalons ici les plus importantes : action de la chaux ou de la baryte caustique sur le fluorure, le sulfate ou le phosphate de sodium; réduction du nitrate par des métaux, tels que le cuivre, le fer ou par le bioxyde de manganèse, à l'abri de l'air ([585-587]); décomposition du chlorure par l'oxyde de plomb ([588]); décomposition du sulfure par les oxydes métalliques (cuivre, fer, zinc, plomb, etc.) ([589 à 592]), calcination de l'azotate avec du carbonate de chaux, et traitement ultérieur à l'eau bouillante ([593]), fusion du carbonate avec de l'oxyde de fer

Gesell. **12**-856-1879 et J. Soc. Phys. Chim. russe. **15**-277-1883. — ([576]) Thomsen. Thermochemische Untersuchungen. Leipzig, 1882. — ([577]) Berzélius. An. Ch. Ph. **80**-254-1811. — ([578]) Scheurer-Kestner B. Soc. Ch. (2)-**18**-485-1872. — ([579]) Deacon. The practical mechanics Journal (2)-**7**-321-1863. — ([579 a]) Lunge. Polyt. J. Dingler **186**-308-1867. — ([580]) Rosenfeld. J. prakt. Chem. (2)-**48**-599-1893. — ([581]) Ralsten. Polyt. Central. Bl. 832-1885. — ([582]) Pauli. Polyt. J. Dingler **164**-75-1862. — ([583]) Schwarz. Polyt. J. Dingler **166**-285-1862. — ([584]) Thate. Jaresb. Techn. 250-1862. — ([585]) Wöhler. An. Chem. Pharm. Lieb. **87**-375-1853. — ([586]) Pollacci. Gazzet. ch. ital. **2**-379-1872. — ([587]) Wöhler. An. Chem. Pharm. Lieb. **119**-375-1861. — ([588]) Bachet. Jahresb. Techn. 176-1870. — ([589]) Weldon. Ber. Chem. Gesell. **10**-1976-1877. — ([590]) Lalande, brevet. Ber. Chem. Gesell. **21**-200-1888. — ([591]) Kopp. Polyt. J. Dingler. **142**-341-1856. — ([592]) Stromeyer. An. Chem. Pharm. Lieb. **107**-353-1838.

[*V. THOMAS.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

finement pulvérisé [594]. L'électrolyse des solutions de chlorure fournit aussi de la soude caustique.

La décomposition du fluorure, ou plus exactement de la cryolithe par la chaux caustique, est la seule appliquée industriellement dans les pays où l'on peut se procurer la cryolithe à bas prix (*à Copenhague, par exemple*).

Impuretés de la soude commerciale. — La soude commerciale renferme le plus souvent un grand nombre d'impuretés. Indépendamment de la silice [595], la soude renferme des acides sulfurique et chlorhydrique (Gerlach) [596], de l'acide borique, des traces d'ammoniaque (Venable et Callison) [597], de l'arsenic (Krauch) [598], des nitrates et parfois des traces de vanadium [599].

Seule la soude préparée avec soin en partant du métal peut être considérée comme pure. Murmann a indiqué un procédé de purification de la soude industrielle [600].

Propriétés physiques. — La soude se présente, en général, sous forme de plaques d'un blanc laiteux, à texture fibreuse et se cassant facilement. Elle fond à une température inférieure au rouge sombre. Elle se volatilise moins facilement que la potasse. Maintenue longtemps en fusion au contact de l'air, elle se transformerait, d'après Gay-Lussac et Thénard, partiellement en peroxyde. Au rouge blanc, elle se dissocie avec mise en liberté de sodium (*théorie de la préparation du sodium par la méthode de Gay-Lussac*). D : 2,130 (Filhol) [601], 2,080 (Schiff) [602].

La soude est déliquescente au contact de l'air [603 à 605], mais elle attire la vapeur d'eau bien plus lentement que la potasse, quoique, plus énergiquement encore que le chlorure de calcium. En même temps qu'elle s'hydrate, elle absorbe l'acide carbonique. Par suite de cette carbonatation, elle finit par se transformer en une masse pulvérulente.

D'après Bineau, une partie d'eau dissout 0,66 parties de soude [606]. L'alcool en dissout une quantité presque aussi grande [607 à 610 et 602].

L'abaissement du point de congélation est $\delta = 0{,}509\ S$ (S représentant le poids de soude dissoute pour 100 calculée en hydrate $2\,NaOH + 5\,H^2O$) (Rüdorff) ou de $\delta = 0{,}905\ S$, la soude étant calculée à l'état de monohydrate (Raoult) [611 à 614].

— [593] Lieber. Ber. Chem. Gesell. **8**-50-1875. — [594] Wise. Chem. Centr. Bl. 1095-1887. — [595] Würtz. Chem. Gaz. Francis **10**-205-1852. — [596] Gerlach. Chem. Ind. 244-1866. — [597] Venable et Callison. The Journal of analytical Chemistry (4)-196-1890. — [598] Krauch. Essai de pureté des réactifs chimiques Traduction Delaitre. Liège 1892. — [599] Robinson. Chem. N. **70**-199-1894. [600] Murmann. Z. anal. Chem. **36**-379-1897. — [601] Filhol. An. Ch. Ph. [5]-**21**-415-1847. — [602] Schiff. An. Chem. Pharm. Liebig **107**-300-1858. — [603] Berthelot. An. Ph. Ch. (5)-**4**-521-1875. — [604] Müller-Erzbach. Ber. Chem. Gesell. **11**-409-1878. — [605] Mulder. Scheik. Verhandel. 1864. — [606] Bineau. C. R. **41**-509-1855. — [607] Gerlach. Z. anal. Chem. **26**-413-1887. — [609] Pickering. Ph. Mag. (5)-**37**-359-1894. — [610] Mac Grégor. Chem. N. **62**-225-1890. — [611] Raoult. C. R. **97**-941-1883. — [612] De Coppet. An. Ch. Ph. (4)-**25**-551-1872. — [613] Rüdorff. An. Ph. Chem. Pogg. **116**-67-1862. — [614] Jones. Z. ph. Ch. **12**-623-1895. — [615] Kohlrausch. An. Ph. Chem. Wiedm. **26**-161-1885. — [616] Ostwald. J. prakt. Chem. (2)-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Les points d'ébullition des solutions aqueuses de soude ont été déterminés par Gerlach [607]. *Pour la conductibilité des solutions aqueuses* (Voyez [615 à 617]).

Les chaleurs spécifiques des solutions ont été données par Thomsen et par Tammann [618 à 620]. Une liqueur renfermant 8,73 pour 100 de soude a un indice de réfraction égal à 1,3562 (Le Blanc et Rohland) [621].

Les solutions aqueuses de soude absorbent, sous le même volume, moins d'ammoniaque que l'eau pure et, tant que ces solutions ne sont pas très concentrées, la différence est proportionnelle à la concentration. Le phénomène est du reste tout à fait semblable à celui observé avec la potasse [622]. La soude est insoluble dans l'ammoniaque liquide [623].

Thermochimie [624-625]. La dissolution du monohydrate s'effectue avec un dégagement de chaleur considérable, mais qui dépend de la quantité d'eau employée ; par dilution, une liqueur concentrée dégage de la chaleur, tandis qu'en solution étendue, on observe une absorption de chaleur. L'absorption maxima de chaleur égale à — 350 [Cal] a lieu pour une dilution de $NaOH, 14H^2O$. Le phénomène thermique est sensiblement nul pour une concentration correspondant à $NaOH, 7,1H^2O$ [626 et 627].

Propriétés chimiques. — La soude est une base forte se comportant dans la plupart des réactions à la façon de la potasse. Toutefois elle est un peu moins caustique que cette dernière. Le fluor donne à son contact de l'ozone et du florure de sodium (Moissan). Le chlore [628 et 629] fournit à froid, avec les lessives étendues, un hypochlorite et un chlorure ; à chaud, surtout avec les lessives concentrées, il y a formation de chlorate et de chlorure. Le brome [630 à 632] et l'iode se comportent d'une manière analogue. D'après Dancer [632], en solution concentrée, le brome donne du bromure et du bromate sans trace d'hypobromite.

Par voie sèche, le brome, même à haute température, ne déplace que des traces d'oxygène (Balard). Le soufre, qu'on opère par voie sèche ou par voie humide, fournit un mélange de sulfure et d'hyposulfite [633]. La réaction, par voie humide, est d'autant plus rapide que la solution est plus concentrée. Une solution, ne renfermant que $0^{gr},4$ de soude par litre, n'est attaquée ni à froid ni à chaud. Avec la soude solide, la réaction se produit par simple trituration au mortier (Filhol et Senderens) [634].

Le phosphore, chauffé avec une lessive de soude, réagit, comme avec la potasse, avec formation d'hydrogène phosphoré spontanément inflam-

33-352-1886. — [617] Loomis. An. Ph. Chem. Wiedm. **60**-547-1897. — [618] Thomsen. An. Ph. Chem. Pogg. **142**-337-1871. — [619] Hammerl. C. R. **90**-694-1880. — [620] Tammann. Z. ph. Chem. **18**-625-1895 — [621] Le Blanc et Rohland. Z. ph. Chem. **19**-261-1896. — [622] Raoult. An. Ch. Ph. (5)-**1**-268-1874. — [623] Franklin et Kraus. Am. Chem. J. **20**-824-1898. — [624] Joannis. An. Ch. Ph. (6)-**12**-378-1887. — [625] Thomsen. Thermochemische Untersuchungen. Leipzig 1882. — [626] Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**4**-43 et 521-1875. — [627] Sabatier. An. Ch. Ph. (5)-**22**-43- 1881. — [628] Labarraque. Journal de Chimie médicale **2**-165-1827. — [629] Bhaduri. Z. anorg. Chem. **13**-385-1893. — [630] Balard. An. Ch. Ph. (2)-**32**-337-1826. — [631] Löwig. An. Ph. Chem. Pogg. **14**-485-1828. — [632] Dancer. J. Chem. Soc. **15**-477-1862. — [633] Fordos et Gélis. C. R. **23**-211-1846. — [634] Filhol et Senderens. C. R.

[*V. THOMAS.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

mable ([635 à 638]). Le bisulfure de phosphore fournit des composés complexes étudiés par Lemoine ([639]).

La soude caustique, chauffée au rouge vif avec du charbon, est réduite avec mise en liberté de sodium (voyez *Préparation sodium*, p. 274). Le silicium amorphe, par voie sèche ou par voie humide, fournit du silicilate de soude avec dégagement d'hydrogène ([638 a]). Au rouge, le calcium déplace le sodium de la soude en fusion (Moissan). Le fulmicoton, saupoudré d'acide carbonique solide, puis de soude caustique, détone par simple pression. La combinaison se fait d'une façon beaucoup moins vive, si la soude renferme plus d'eau que n'exige la formule Na O H ([640]). Toutefois, d'après Kolb ([641]), cette absorption de l'acide carbonique ne se produit pas en l'absence complète de vapeur d'eau. Pour la décomposition électrolytique de la soude fondue, voyez le travail étendu de Sacher ([642]).

La soude est un caustique très puissant, dissolvant les tissus animaux et saponifiant les matières grasses.

Applications. — La soude est utilisée dans les mêmes conditions que la potasse.

Soude caustique hydratée. — On a signalé l'existence d'un très grand nombre d'hydrates de soude caustique. Pickering ([643]), qui a étudié la façon dont se comporte une solution concentrée de soude lorsqu'on la refroidit progressivement, a pu mettre en évidence l'existence de toute une série d'hydrates, caractérisés par leur point de fusion :

$NaOH,H^2O$ PF : 64°,3 $NaOH,3,11\,H^2O$ PF : 2°,73 $NaOH,5\,H^2O$ PF : — 12°,22
$NaNH,2\,H^2O$ PF : 12°,5 $NaOH,3,5\,H^2O$ PF : 15°,5 $NaOH,7\,H^2O$ PF : — 23°,51

Avec des solutions dont la concentration était voisine de 55,61 pour 100 de soude, Pickering a obtenu également un hydrate à $4\,H^2O$, sous deux modifications : PF : 7°,57 et PF : — 1°,7.

Ont été également décrits les hydrates suivants : $3\,NaOH + 2\,H^2O$; $2\,NaOH + 3\,H^2O$; $3\,NaOH + 4\,H^2O$; $2\,NaOH + H^2O$; (Schöne) ([644]). Voyez aussi Berthelot ([645]).

— $3\,NaOH + 2\,H^2O$. — Berzélius ([646]) a mentionné un hydrate renfermant 22,55 pour 100 d'eau, ce qui correspond sensiblement à la formule indiquée.

— $2\,NaOH + 3\,H^2O$. — Cet hydrate a été obtenu par déshydratation dans le vide de l'hydrate à $3,5\,H^2O$. D = 1,829 ([646 a et b]).

— $NaOH + 2\,H^2O$. — D'après Göttig ([647]), cet hydrate se prépare en dissolvant la soude dans l'alcool à 96,8 pour 100, chauffant longtemps

96-859-1883. — ([635]) Gay-Lussac. An. Ch. Ph. **6**-328-1817. — ([637]) Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **12**-543-1828. — ([638]) Michaelis et Pitsch. Ber. Chem. Gesell. **32**-557-1899. — ([638 a]) Vigouroux. An. Ch. Ph. (7)-**12**-49-1897. — ([639]) Lemoine. C. R. **98**-45-1884. — ([640]) Channing. Am. J. Sc. (2)-**5**-184-1848. — ([641]) Kolb. C. R. **64**-861-1867. — ([642]) Sacher. Z. anorg. Ch. **28**-385-1901. — ([643]) Pickering. J. Chem. Soc. **63**-890-1893; Ph. Mag. (5)-**37**-559-1894. — ([644]) Schöne. An. Ch. Pharm. Lieb. **193**-241-1878. — ([645]) Berthelot. C. R. **76**-1111-1873. — ([646]) Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **119**-171-1863. — ([646 a]) Gerlach. Chem. Ind. **9**-241-1886. — ([646 b]) Maumené. C. R. **99**-651-1884. — ([647]) Göttig. J. prakt. Chem. (2)-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

au bain-marie et laissant refroidir. Vers 25°-30°, il se dépose des cristaux qui se dissolvent à nouveau à 80°. Les cristaux ne sont pas hygroscopiques, mais attirent l'acide carbonique; ils perdent la moitié de leur eau à 120°, le reste à 220°.

— $3\,NaOH + 4H^2O$. — Cet hydrate, décrit par Cripps ([648]), s'obtient en traitant la soude par une quantité d'eau telle que 1/3 environ de la soude reste insoluble. La liqueur, qui s'échauffe fortement, laisse déposer, aux environs de 40°, des cristaux qu'il suffit de sécher sur l'acide sulfurique : PF.60°.

— $2\,NaOH + 7H^2O$. — Hermès ([649]) l'obtient aisément en refroidissant les solutions concentrées de soude au voisinage de 0°. D'après Lindroth ([650]), la cristallisation s'opère à une température d'autant plus basse que la liqueur est plus concentrée. On doit employer, de préférence, une solution de densité 1,375 et refroidir vers — 8°. Les cristaux, ainsi obtenus, sont purs, même si la lessive renferme du sulfate et du chlorure. Les cristaux sont monocliniques (Rose). PF : 6° (Hermès), 15°,5 (Pickering). A l'air humide, ils attirent lentement l'eau, plus rapidement l'acide carbonique. Exposés dans le vide sur l'acide sulfurique, ils perdent 4 molécules d'eau. Ils se dissolvent dans l'eau avec absorption de chaleur.

BIOXYDE DE SODIUM $Na^2O^2 = 78,10$ (Na : 59,03; O : 40,97)

Historique. — L'existence d'un oxyde plus oxygéné que l'oxyde Na^2O a été démontrée par Davy et par Gay-Lussac et Thénard. Sa composition n'a été déterminée d'une façon certaine que longtemps après, en 1860, par Vernon Harcourt ([651]) qui confirma la formule Na^2O^2 proposée, dès 1859, par Millon ([652]).

Préparation. — Industriellement, le peroxyde est préparé par l'oxydation du métal, au contact de l'air, à une température d'environ 300° ([653-655]). Il se forme encore par l'action de l'oxygène sur le protoxyde ou la soude caustique, par décomposition du nitrate et oxydation subséquente du résidu à l'air (Hein) ([656]); par l'action du sodium sur le nitrate de soude fondu (Carrington Bolton) ([657]). L'action de l'eau oxygénée, sur les solutions de soude caustique, a pour effet de faire passer le sodium à l'état de bioxyde (*voyez plus loin*). Brodie et Weltzien ont étudié la formation du bioxyde par décomposition des sels alcalins (carbonate, sulfate, par exemple), au moyen du bioxyde de baryum ([658 et 659]).

35-560-1887. — ([648]) Cripps. Pharm. J. (3)-**14**-833-1884. — ([649]) Hermès. An. Ph. Chem. Pogg. **119**-171-1863. — ([650]) Lindroth. B. Soc. Chim. (2)-**17**-448-1872. — ([651]) Vernon Harcourt. J. Chem. Soc. **14**-267-1860. — ([652]) Millon. C. R. **9**-111-1839. — ([653]) Gastner. Brevet anglais 20.003, 18 novembre 1891. — ([654]) Prud'homme. Moniteur scientifique (4)-**6**-II-869-1892. — ([655]) Schönbein. J. prakt. Chem. **77**-265-1859. — ([656]) Hein. Brevet allemand **82**-982-1895. — ([657]) Carrington Bolton. Chem. N. **53**-289-1886. — ([658]) Brodie. An. Ph. Chem. Pogg. **120**-299-1863. — ([659]) Weltzien. An. Ch. Pharm. Liebig **138**-461-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Propriétés physiques. — Lorsqu'il est pur, le bioxyde de sodium est une poudre blanche qui devient jaune lorsqu'on la chauffe, comme le font les oxydes de zinc et d'étain ([651 et 660]). Il fond plus difficilement que la soude et la fusion se fait sans perte d'oxygène. Exposé à l'air humide et débarrassé de l'acide carbonique qu'il contient, il en attire l'humidité sans se décomposer, avec formation d'hydrates (Vernon Harcourt, Jaubert) ([662]); en présence d'acide carbonique, il se transforme lentement, mais totalement en carbonate. Il se dissout dans l'eau, sans dégagement gazeux, pourvu qu'on évite toute élévation de température (Schönbein) ([655]). En présence d'une petite quantité d'eau, il fournit de la soude et un brusque dégagement d'oxygène. Il ne conduit pas l'électricité. Sa chaleur de dissolution dans l'eau est de $+ 14^{Cal}41$ (de Forcrand).

Propriétés chimiques. — Le bioxyde de sodium est un oxydant très énergique et sa solution aqueuse se comporte comme une solution alcaline d'eau oxygénée (Schönbein et Retter) ([663]). Comme l'eau oxygénée, cette solution est susceptible de produire des phénomènes de réduction apparente. Polleck ([664]) a montré, par exemple, que les sels de mercure, d'or, d'argent, de platine (ces derniers en présence d'un sel d'argent) étaient réduits à l'état métallique; le permanganate passe à l'état de bioxyde de manganèse.

Tous les corps combustibles sont facilement oxydés (Gay-Lussac et Thénard). A température de fusion, le bioxyde de sodium transforme l'iode en périodate acide (Hœhnel) ([665]) ou, d'après Longi et Bonavia ([666]), en un mélange d'iodure et d'iodate de radium. Le phosphore, le charbon sont aussi très énergiquement attaqués (Meyer) ([667]). En présence de l'eau, toutes les combinaisons des acides inférieurs de la série du soufre sont converties en sulfate : l'oxydation cependant est lente et incomplète avec l'acide dithionique. L'oxyde de carbone et l'acide carbonique donnent du carbonate, les oxydes azoteux et azotique un mélange de nitrite et de nitrate. L'ammoniac est brûlé avec dégagement d'azote et formation de soude; la quantité de nitrite et de nitrate, formée pendant la réaction, est faible (6 pour 100 AzO^2Na, 3 pour 100 AzO^3Na) ([668]).

A température de fusion, le bioxyde attaque la plupart des métaux. Citons, par exemple, l'étain, l'argent, le platine et les métaux voisins ([669]); un mélange de poudre d'aluminium et de bioxyde de sodium, chauffé au rouge ou simplement abandonné à l'air humide, détone violemment ([670 et 671]). Les oxydes métalliques, susceptibles de peroxydation, sont attaqués rapidement soit par voie sèche, soit par voie humide. Les sels

1866. — ([660]) Jaubert. C. R. **132**-55-1901. — ([662]) Jaubert. C. R. **132**-86-1901. — ([663]) Retter. Z. angew. Chem. **7**-126-1894. — ([664]) Polleck. Ber. Chem. Gesell. **27**-1051-1894. — ([665]) Hœhnel. Arch. der Pharm. **232**-222-1894. — ([666]) Longi et Bonavia. Gazet. Chem. Ital. **28**-(1)325-1898. — ([667]) Meyer. Chem. Zeit. **17**-305-1893. — ([668]) Michel et Grandmougin. Ber. Chem. Gesell. **26**-2565-1893. — ([669]) Leidié et Quennessen. B. Soc. Ch. (3)-**27**-179-1902. — ([670]) Rossel et Frank. Ber. Chem. Gesell. **27**-55-1894. — ([671]) Léon Frank. Chem.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ferreux passent à l'état ferrique ; les sels manganeux sont précipités à l'état de bioxyde [672]; les sels de chrome, d'urane, de bismuth sont transformés en chromate, uranate, bismuthate ; l'oxyde de plomb passe à l'état de métaplombate. D'une façon semblable, les sulfures d'étain, d'arsenic et d'antimoine donnent des stannate, arséniate et antimoniate (Polleck, Kassner) [673].

L'iodure de sodium passe, lorsqu'on le chauffe avec du bioxyde de sodium, à l'état de periodate (Hœhnel) [665] ; par voie humide, le bioxyde n'attaquerait, suivant Longi et Bonavia, ni l'iodure, ni l'iodate [666].

Les composés les plus stables, les silicates, par exemple, s'attaquent très facilement en présence de carbonate de soude. Par suite de toutes ces propriétés, le bioxyde est devenu, dans ces dernières années, un agent analytique de grande importance [674 à 680 et 682 à 686].

Les matières carbonées sont oxydées avec la plus grande facilité [687]. Avec le carbure de calcium, la réaction est explosive (Bamberger) [688]. L'action ménagée du bioxyde sur les composés organiques ne paraît pas avoir conduit à des résultats bien nets [689 et 667]. Fischer et J. Troost ont bien effectué la transformation des amines en dérivés nitrés, mais la réaction est complexe. Dans le cas de l'aniline, par exemple, ils ont obtenu, non seulement du nitrobenzène, mais aussi de l'azobenzol et de la dianilidochinoxanil ou un produit d'oxydation analogue au noir d'aniline [681].

Pour l'analyse du bioxyde de sodium commercial voyez Archbutt [681].

Bioxyde de sodium hydraté $Na^2O^2.2H^2O$. — Il se produit par efflorescence sur l'acide sulfurique de l'hydrate à $8H^2O$ (Vernon Harcourt).

— $Na^2O^2.8H^2O$. — Vernon Harcourt obtient ces hydrates en cristaux tabulaires, de forme hexagonale, par évaporation de la solution aqueuse de bioxyde. Pour le préparer, le mieux est de refroidir à 0°, comme l'a montré de Forcrand, une solution de bioxyde dans 4 fois son poids d'eau [690]. Fairley et Schöne [691 et 692] l'obtiennent par l'action de l'eau oxygénée sur la solution de soude caustique : il faut opérer en présence d'un excès de soude, évaporer dans le vide et précipiter la liqueur par addition d'alcool.

Traitée par l'acide chlorhydrique, la solution du bioxyde fournit de

Zeit. **22**-236-1898. — [672] Brodie. Jahresb. 104-1861 et 115-1862. — [673] Kassner. Arch. der Pharm. **232**-226-1894. — [674] Häussermann. J. prakt. Chem. **48**-70-1849. — [675] Hempel. Z. anorg. Ch. **3**-193-1893. — [676] Spüller et Kallmann. Chem. Zeit. **17**-880-1207 et 1360-1843. — [677] Clark. J. Chem. Soc. **63**-1079-1893. — [678] Kwasnik. Ber. Chem. Gesell. **25**-67-1892. — [679] Spüller et Kallmann. Chem. Zeit. **17**-880-1893. — [680] Poleck. Chem. Zeit. **18**-103 et 354-1894. — [681] Archbutt. The analyst. **20**-3-1895. — [683] Glaser. J. Am. Chem. Soc. **20**-130-1898. — [684] Paar. Chem. N. **75**-198-1897 ; J. Am. Chem. Soc. **19**-341-1897. — [685] Joseph. Bulletin de la Société chimique du Nord, fascicule **2**-6-1895. — [686] Edinger. Ber. Chem. Gesell. **28**-427-1895. — [687] Dupré. J. Soc. Chem. Ind. **13**-198-1894. — [688] Bamberger. Ber. Chem. Gesell. **31**-451-1898. — [689] O. Fischer et J. Troost. Ber. Chem. Gesell. **26**-303-1893. — [690] De Forcrand. C. R. **129**-1246-1899. — [691] Fairley. J. Chem. Soc. **31**-125-1877. — [692] Schöne. An. Ch. Pharm. Liebig **193**-241-1878. —

[V. THOMAS.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

l'eau oxygénée (de Forcrand). L'hydrate, stable à basse température, perd déjà de l'oxygène à 30°-40°. A 100°, la décomposition est complète (Jaubert).

Applications. — Le bioxyde de sodium, en mélange avec un sel neutre, tel que le sulfate ou le chlorure de magnésium, est très employé comme agent de blanchiment ([693] et [694]). Blatz l'a proposé pour la stérilisation de l'eau ([695]), Desgrez et Balthazard pour la purification de l'air des atmosphères confinées ([696]), Derennes pour la décarbonation des eaux de fontaine chargées en gaz carbonique ([697]).

Peroxydes de sodium Na^2O^5. — Il a été obtenu par Joannis ([698]), sous forme d'une poudre rose pâle, dans l'action de l'oxygène sur le sodammonium à — 50°. Au contact de l'eau, il se transforme en hydrate de bioxyde avec dégagement d'oxygène. Il oxyde le sodammonium en donnant l'oxyde de disodammonium $2Na^2O.AzH^3$.

— $NaO(OH)$. — Ce composé a été signalé par Tafel ([699]). Il se produit lorsqu'on traite le peroxyde de sodium par l'alcool. C'est une poudre cristalline, d'apparence neigeuse, qui, après dessiccation dans le vide, correspond à la formule $NaO(OH)$.

Ce composé est soluble dans l'eau : la liqueur, très fortement alcaline, se comporte comme une solution alcaline d'eau oxygénée.

Chauffé, il perd de l'oxygène au-dessous de 100°.

Si l'on effectue la préparation de ce composé, en présence d'acide, on obtient des combinaisons complexes, analogues aux sels doubles, telles que : $NaO(OH) + NaCl$; $NaO(OC^2H^3O) + C^2H^3O^2Na$.

— Na^2O^4. — Cet oxyde a été obtenu par Carrington Bolton ([700]), comme la combinaison potassique correspondante.

— $NaO(OH)^2 + 2H^2O$. — Schöne ([701]) a préparé ce composé en évaporant une solution de soude additionnée d'un excès d'eau oxygénée. Il se dissout dans l'eau et les acides dilués sans dégagement gazeux. Vers 50°, il abandonne ses deux molécules d'eau sans éprouver de perte d'oxygène.

HYPOCHLORITE DE SODIUM $NaOCl = 74,5$ (Na : 30,94 ; O : 21,48 ; Cl : 47,58)

Le sel n'est bien connu qu'à l'état dissous. En évaporant une solution d'hypochlorite, Philipps ([702]) a obtenu de petits cristaux renfermant du chlore, de l'acide carbonique et de la soude, et qui décoloraient immédiatement l'indigo avec dégagement de chlore et d'acide carbonique. Ces cristaux n'ont pas été analysés. Plus récemment, Muspratt et Schrapnell ([703]) ont retiré des solutions d'hypochlorite, renfermant environ

([693]) Castner. Brevet anglais **13**-411, 22 juillet 1892. — ([694]) Prud'homme. Moniteur Scientifique (4)-**6**-(I)-495-1892 ; **6**-(II)-869-1892. — ([695]) Blatz. Apotheker Zeitung. **13**-728-1898. — ([696]) Desgrez et Balthazard. C. R. **131**-429-1900. — ([697]) Derennes. C. R. **131**-456-1900. — ([698]) Joannis. C. R. **116**-1370-1893. — ([699]) Tafel. Ber. Chem. Gesell. **27**-817 et 2297-1894. — ([700]) Carrington Bolton. Chem. N. **53**-289-1886. — ([701]) Schöne. An. Ch. Pharm. Liebig **193**-241-1878. — ([702]) Philipps. Ph. Mag. **1**-576-1827. — ([703]) Mus-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

42 pour 100 de chlore, des cristaux quadratiques de composition :

$NaOCl$: 39,9 ClO^3Na : 0,4 $NaCl$: 3,8 $NaOH$: 1,2 H^2O : 54,7.

Ces cristaux (PF : 80°) représenteraient un hypochlorite impur de constitution $NaOCl$, $5{,}5H^2O$.

Préparation. — La propriété que possède le chlore de réagir sur les solutions alcalines, avec formation de chlorures décolorants, est connue depuis longtemps. La liqueur de Labarraque (704) s'obtient en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution étendue de carbonate de soude. Le carbonate de soude, légèrement humecté d'eau, absorbe également le chlore avec formation d'hypochlorite (Mayer et Schnidler) (705). Si l'on fait usage, pour la préparation d'hypochlorite de soude, de solutions alcalines renfermant moins de 7 pour 100 de carbonate, on n'obtient, entre 25° et 33°, que des traces de chlorate, mais la quantité de ce dernier sel augmente rapidement avec la concentration de la liqueur et la durée de la chloruration (Bhaduri) (706).

L'hypochlorite se forme encore par double décomposition entre les solutions de chlorure de chaux et de carbonate de soude (Payen, Soubeyran) (707–708) et par électrolyse des solutions de chlorure de sodium (Andreoli) (709).

Propriétés. — Les solutions d'hypochlorite ne sont stables, sous l'action de la chaleur, qu'à l'abri de l'acide carbonique de l'air. L'acide carbonique provoque un dégagement d'oxygène; le bicarbonate agit de même (710 et 703). La décomposition de l'hypochlorite en chlorate se fait lentement à basse température (25-28°). Cette décomposition est accélérée par les radiations solaires; comme produits principaux de décomposition, on obtient du chlorure et du chlorate; mais, lorsque la quantité de chlorate formé est notable, il se dégage de l'oxygène. A 100°, la décomposition est très rapide : quelques heures suffisent pour qu'elle soit totale, même dans l'obscurité. Les solutions renfermant par litre 4 molécules d'hypochlorite présentent une stabilité maxima. En solution très alcaline, la décomposition est plus facile (Fœrster et Jones) (711). Le chlore, comme du reste les acides, réagit sur les solutions concentrées en les transformant en chlorate.

D'après Raoult (712), l'abaissement moléculaire du point de congélation des solutions est de 33,9.

Chlorite de sodium ClO^2Na. — Ce composé, signalé par Millon, est tout à fait analogue au sel de potassium correspondant. Il est déliquescent et n'est entièrement décomposé que vers 250° : il fournit

PRATT et SCHRAPNELL. J. Soc. Chem. Ind. **17**-1096-1898 et **18**-10-1899. — (704) LABARRAQUE. Journal de Chimie médicale (1)-**2**-165-1826. — (705) MAYER et SCHNIDLER. Repertorium Büchner **31**-1-1829. — (706) BHADURI. Z. anorg. Chem. **13**-385-1897. — (707) PAYEN. Journal de Chimie médicale (1)-**2**-518-1826. — (708) SOUBEYRAN. An. Ch. Ph. (2)-**48**-113-1831. — (709) ANDREOLI. Patent. Bl. **11**-486. — (710) AUSTEN. Am. Chem. J. **11**-80-1889. — (711) FŒRSTER et JONES. J. prakt. Chem. (2)-**159**-53-1899. — (712) RAOULT. C. R. **98**-509-1884.

[V. THOMAS.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

alors du chlorure et du chlorate. Ses solutions s'altèrent lorsqu'on les évapore lentement dans le vide ([715]).

CHLORATE DE SODIUM $ClO^3Na = 106{,}50$ (Cl : 33,29; O : 21,64; Na : 45,07)

État naturel. — Ce chlorate se rencontre dans certains nitrates de soude du commerce.

Préparation. — Toutes les méthodes proposées peuvent se ramener à l'un des types suivants : 1° action du chlore sur une solution de soude ou de carbonate de soude; 2° double décomposition entre un chlorate et un sel de soude approprié; 3° électrolyse des solutions de chlorure.

Lorsqu'on prépare le chlorate par l'action directe du chlore sur les lessives alcalines, après saturation de la solution par le chlore, on décompose l'hypochlorite formé en maintenant un certain temps l'ébullition. Par refroidissement, le chlorate se dépose, mais la séparation du chlorate et du chlorure est ici bien plus pénible qu'avec le sel de potassium : on est obligé de séparer les sels par l'alcool qui dissout à peine le chlorure en dissolvant assez bien le chlorate. Contrairement à ce qu'on admet, en général, la formation du chlorate ne nécessite pas une température élevée ([716 et 717]), puisque Best le prépare industriellement par l'action du chlore sur les solutions de carbonate ou de bicarbonate, à une température qui ne dépasse pas 35°.

D'après Schlœsing ([718]) et Schön ([719]), on peut obtenir facilement le chlorate de soude par traitement des solutions de chlorure de chaux par le carbonate sodique. Au lieu de chlorure de chaux, Muspratt emploie la solution obtenue en saturant de chlore un lait de magnésie ([720]). On peut encore décomposer le chlorate de potasse par le bitartrate de soude ([721 à 726]) ou faire la double décomposition soit entre le chlorate d'ammoniaque et le carbonate de soude ([727]), soit entre le fluosilicate et le chlorate potassique ([728]).

Propriétés physiques. — Le chlorate de soude forme des cristaux incolores, anhydres, qui appartiennent au système cubique. Au point de vue cristallographique, ces cristaux sont intéressants et ont été l'objet de nombreux travaux ([729 à 737 *a* et *b*]). Ils possèdent l'hémiédrie

— ([715]) Millon. An. Ch. Ph. (3)-**7**-298-1843. — ([716]) Best. J. Soc. Chem. Ind. 865-1895. — ([717]) Grossmann. J. Soc. Chem. Ind. 158-1896. — ([718]) Schlœsing. C. R. **73**-1271-1871. — ([719]) Schön. J. Pharm. Ch. (5)-**27**-522-1893. — ([720]) Muspratt. Polyt. J. Dingler. **254**-47-1884. — ([721]) Höffner de l'Orme. Mag. Pharm. **33**-37-1831. — ([722]) Wittstein. Repertorium Buchner **63**-216-1838. — ([723]) Böttger. An. Chem. Ph. Liebig **57**-138-1846. — ([724]) Winckler. J. prakt. Chem. **17**-65-1839. — ([725]) Bottomey. Ber. Chem. Gesell. **15**-744-1882. — ([726]) Jäger. Chem. Pharm. Centr. Bl. 79-1866. — ([727]) Wittstein. Repertorium Buchner **38**-43-1831. — ([728]) Berzélius. Traité de Chimie. — ([729]) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **90**-12-1853. — ([730]) Marbach. An. Ph. Chem. Pogg. **91**-482-1854; **94**-412-1855; **99**-451-1856. — ([731]) Biot. An. Ph. Ch. (3)-**44**-41-1855. — ([732]) Gernez. C. R. **66**-853-1868. — ([733]) Guye. C. R. **108**-348-1889. — ([734]) Jacobsen. An. Ph. Chem. Pogg. **113**-498-1861. — ([735]) Schoncke. An. Ph. Chem. Wiedm. **3**-516-1878. — ([736]) Mallard. B. Soc. Min. **7**-349-1884. — ([737]) Retgers. Z. kryst. **23**-266-1894. — ([737 *a*]) Brauns.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

non superposable et sont doués de pouvoir rotatoire. La rotation est environ 6,5 fois plus petite que celle observée avec le quartz (Guye). Le pouvoir rotatoire croît avec la température; le coefficient de température est 0,00061 (Sohncke).

Indépendamment de la forme cubique, Mallard a observé une forme hexagonale. Le dimorphisme, contesté par Wyrouboff, a été retrouvé plus récemment par Retgers.

Les solutions aqueuses de chlorate ne réagissent pas sur la lumière polarisée : les solutions faites avec des cristaux déviant soit à droite, soit à gauche, abandonnent par cristallisation quantités égales de cristaux droits et de cristaux gauches (Marbach). En mettant au contact d'une solution sursaturée un cristal droit ou un cristal gauche, on peut, à volonté, obtenir par cristallisation l'une des deux formes (Gernez). L'addition, à la solution de chlorate de soude, d'une certaine quantité d'un composé optiquement actif, favorise la formation d'une des deux formes cristallines [740].

PF : 202° (Carnelley) [741], PF : 248° (Retgers) [742]. D'après Poincaré [743], la fusion commence au-dessous de 265° sans que la décomposition se produise; celle-ci débute immédiatement si dans la masse fondue se trouve une bulle gazeuse. Le phénomène serait comparable à celui signalé par Gernez dans l'ébullition des liquides. $D = 2{,}496$ [744 à 745] (Le Blanc et Rohland). Indice de réfraction $N_D = 1{,}5151$ [746 et 747].

Le chlorate cristallise toujours anhydre; à l'air, il est stable ou tout au moins extrêmement peu hygrométrique. Il est très soluble dans l'eau. Cette solubilité est considérablement diminuée en présence de sel marin [748 à 751]. La densité des solutions a été étudiée par Kremers et par Gerlach [752 et 748].

La solution saturée bout à 152° [753], mais les dissolutions se sursaturent facilement, et leur point d'ébullition peut s'élever jusqu'à 135°.

Pour les solutions diluées, la réfraction moléculaire est de 23,1 [754].

La solubilité du chlorate de soude dans l'alcool est beaucoup plus faible que la solubilité dans l'eau [755-756]. D'après Wittstein, à 16° une partie du sel exige, pour se dissoudre, 34 parties d'alcool à 83 degrés.

Le chlorate se dissout facilement dans l'ammoniac liquide [757].

Sa chaleur de formation est de $+ 84{,}800^{Cal}$ et sa chaleur de dissolution $- 5{,}600^{Cal}$ [758].

Jahr. für min. **1**-40-1898. — [737 b] Kreider. Am. J. Sc. (4)-**8**-153-1899. — [738] Wyrouboff. B. Soc. Min. **13**-328-1890. — [739] Pope. J. Chem. Soc. **73**-949-1898. — [740] Pope. J. Chem. Soc. **73**-606-1898. — [741] Carnelley. J. Chem. Soc. **33**-273-1878. — [742] Retgers. Z. kryst. **24**-127-1895. — [743] Poincaré. An. Ch. Ph. (6)-**21**-314-1890. — [744] Bœdeker. Die Beziehungen zwischen Dichten und Zusammensetzung bei festen and liquiden Stoffen, Leipzig 1860. — [745] Le Blanc et Rohland. Z. ph. Chem. **19**-261-1896. — [746] Kohlrausch. An. Ph. Chem. Wiedm. **4**-1-1878. — [747] Dussaud. C. R. **113**-291-1891. — [748] Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **95**-110-1855. — [749] Winckler. J. prakt. Chem. **18**-55-1839. — [750] Schlœsing. C. R. **73**-1271-1871. — [751] Winckler. Z. Elektr. **7**-360-1900. — [752] Gerlach. Z. anal. Chem. **8**-290-1869. — [753] Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **97**-1-1856. — [754] Doumer. C. R. **110**-41-1890. — [755] Wächter. J. prakt. Chem. **30**-321-1843. — [756] Wittstein. Repertorium Buchner **63**-216-1858. — [757] Franklin et Kraus. Am. Chem. J. **20**-824-1898. — [758] Berthe-

[V. THOMAS.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Propriétés chimiques. — Sous l'influence de la chaleur, le chlorate de soude se décompose à la façon du sel de potassium, en fournissant du perchlorate. La réaction paraît même ici beaucoup plus nette, en ce sens, que le dégagement d'oxygène cesse presque complètement quand la masse a pris une consistance sirupeuse (Schlœsing). D'après Wächter, on a, en même temps, un dégagement de chlore et d'oxygène. La quantité de chlore dégagée est insignifiante, lorsqu'on effectue la décomposition dans un vase en platine, mais devient notable lorsqu'on emploie des vases en porcelaine ([759-760]). En présence d'anhydride carbonique ou phosphorique, il semble que l'anhydride chlorique soit déplacé et que cet anhydride se dédoublé ultérieurement en chlore et oxygène.

Le chlorate de soude, comme celui de potasse, est un oxydant énergique. Traité par un excès de bisulfite, par exemple, il l'oxyde avec mise en liberté d'acide hypochloreux. Le mélange des deux solutions possède, par suite, des propriétés oxydantes très accentuées : c'est ainsi qu'il décolore l'indigo et convertit les sels d'aniline en noir d'aniline (Prud'homme) ([761]).

La réduction des solutions du chlorate par le chlorure ferreux en liqueur chlorhydrique a été étudiée, au point de vue de la vitesse de décomposition, par Noyes et Wason ([762]).

PERCHLORATE DE SODIUM $ClO^4Na = 122{,}50$ (Cl : 25,94 ; O : 52,24 ; Na : 18,82)

État naturel. — Ce composé se rencontre dans les nitrates du Chili. Certains échantillons en renferment jusqu'à 5,64 pour 100 ([762 a]).

Préparation. — Ce sel a été signalé par Serullas ([765]) qui l'obtenait par neutralisation de l'acide perchlorique par la soude. On peut, d'après Penny ([764]), le préparer par décomposition du chlorate, au moyen de l'acide azotique. Par distillation, il se dégage de l'oxygène et il reste un mélange d'azotate et de perchlorate, quatre parties de chlorate donnent une partie de perchlorate.

Il est beaucoup plus avantageux, pour l'obtenir, de décomposer, comme l'a indiqué Schlœsing ([765]), le chlorate par la chaleur. Lorsque la décomposition en perchlorate s'est effectuée, ce dont on s'aperçoit facilement, par suite du dégagement presque nul d'oxygène, on reprend le résidu par le moins possible d'eau. Le perchlorate passe en solution, tandis que la majeure partie du chlorure formé et du chlorate non décomposé reste insoluble.

D'après Potilitzine ([766]), au-dessus de 50°, le sel cristallise anhydre ; au-dessous de cette température, il retient une molécule d'eau.

LOT. An. Ch. Ph. (5)-**4**-74-1875 ; **10**-577-1877. — ([759]) SPRING et PROST. B. Soc. Chim. (3)-**1**-540-1889. — ([760]) SCHULZE. J. prakt. Chem. (2)-**21**-407-1880. — ([761]) PRUD'HOMME B. Soc. Ind. Mulhouse 456-1884. — ([762]) NOYES et WASON. J. Am. Chem. Soc. **19**-201-1897. — ([762 a]) MAERCKER. Chem. Centr. Bl. (2)-955-1898. — ([765]) SERULLAS. An. Ch. Ph. (2)-**46**-297-1851. — ([764]) PENNY. An. Ch. Pharm. Liebig **37**-205-1841. — ([765]) SCHLŒSING. C. R. **73**-1271-1871. — ([766]) POTILITZINE. Chem. Centr. Bl. (1)-570-1890. — ([767]) MITSCHERLICH. An. Ph. Chem.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Propriétés. — Le sel anhydre est en petits cristaux rhombiques déliquescents à l'air, facilement solubles en donnant des solutions qui se sursaturent facilement. Sous l'action de la chaleur, il perd de l'oxygène et laisse un résidu de chlorure de sodium; il est inattaquable par l'acide chlorhydrique (Penny). Il se dissout très facilement dans l'alcool; par élimination du solvant dans une atmosphère chaude, le sel se dépose sous forme de lames transparentes (Serullas, Mitscherlich) [767].

La détermination du poids moléculaire, faite en employant comme solvant le sel de Glauber, correspond à un abaissement de 28°-29° (Crafts) [768], nombre très voisin de 32°,6, chiffre qui, d'après Löwenherz, correspondrait à l'abaissement normal [769].

Propriétés physiologiques. — Des recherches de nombreux chimistes, il résulte que ce sel exercerait une action nuisible très marquée sur les plantes [775 à 775 c].

Perchlorate de sodium hydraté $ClO^4Na.H^2O$. — Séché sur l'acide sulfurique à une température de 45°-50°, cet hydrate perd toute son eau. Si, à une solution sursaturée de perchlorate, on ajoute un cristal de sel hydraté, la liqueur laisse déposer des cristaux du même sel (Potilitzine). La conductibilité des solutions a été étudiée par Walden [770]. Sa chaleur de formation est de $+ 100,300^{Cal}$ et sa chaleur de dissolution $- 3,500^{Cal}$ [771-772].

Hypobromite de sodium NaOBa. — L'hypobromite prend naissance par l'action du brome sur les lessives étendues de soude [774] : la solution possède des propriétés décolorantes identiques à celles de l'hypochlorite. Les solutions se transforment facilement à l'ébullition en bromate et bromure. Avec des lessives de soude concentrées, on observe un dégagement d'oxygène : le maximum thermique correspond, en effet, à la décomposition en bromure et oxygène, comme l'ont montré Thomsen et Berthelot.

Les acides les plus faibles, l'acide carbonique, par exemple, met du brome en liberté. Avec l'acide chlorhydrique, tout le brome est éliminé et la solution, après réaction, ne renferme que du chlorure de sodium (Allen) [775].

Bromite de sodium BrO^2Na. — On a décrit un composé correspondant à la formule brute du bromite hydraté, mais toutes ces propriétés conduisent à l'envisager comme une combinaison double de bromate et de bromure. $NaBr + 2NaBrO^3 + Aq$.

Pogg. **25**-287-1832. — [769] Crafts. J. Chem. Soc. **74**-593-1895. — [769] Löwenherz. Z. ph. Chem. **18**-70-1895. — [770] Walden. Z. Ph. Chem. **2**-49-1888. — [771] Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**4**-74-1875; **27**-214-1882. — [772] Thomsen. Thermochemische Untersuchungen Leipzig 1882. — [773] Pasqualini. B. Soc. Chim. (3)-**20**-429-1898. — [775 a] Stoklasa. Z. für Zück Ind. Böhm. **24**-151-1900. — [775 b] Petermann. Bull. Stat. agric. Gembloux. 5-1900. — [775 c] Krüger et Berju. Chem. Centr. Bl. (2)-936-1898. — [774] Balard. An. Ch. Ph. (2)-**32**-337-1826. — [775] Allen. J. Soc. Chem. Ind. **3**-65-1884. — [776] Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **52**-

[V. THOMAS.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

BROMATE DE SODIUM BrO^3Na

Préparation. — Ce sel se prépare, comme le bromate de potassium, soit par l'action du brome sur les solutions concentrées de soude, soit par fusion du bromure de sodium avec le chlorate de soude. On l'obtient encore facilement en traitant par le chlore une solution de carbonate de soude additionnée de brome.

Propriétés. — Le bromate de sodium, obtenu par cristallisation au-dessus de 4°, est en cristaux anhydres, isomorphes avec le chlorate de sodium, isomorphes aussi avec le chlorate et le bromate de potassium ([776-776 a à 780]). D'après Rammelsberg, les cristaux présentent l'hémiédrie tétraédrique et sont doués du pouvoir rotatoire (Marbach).

Le bromate fond à 381° (Carnelley et William) ([781]) en se décomposant. Le résidu consiste en bromure (Löwig). D = 3,539 (Kremers) ([782]); 3,254 (Le Blanc et Rohland) ([783]). Il est très soluble dans l'eau : à 15°, une partie de sel se dissout dans 27 parties d'eau (Rammelsberg). La densité des solutions a été étudiée par Gerlach ([784]).

La solution saturée bout à 109° (Kremers) ([785]). Pour les indices de réfraction des solutions voyez ([785 et 786]). Le bromate se dissout assez bien dans l'ammoniaque liquide (Franklin et Kraus) ([787-788]).

Le chlore réagit, en l'absence de la lumière, sur les dissolutions de bromate : la réaction est complexe, il y a formation de chlorure et de bromure de sodium, d'acides chlorique et bromique, en même temps que du brome est mis en liberté. Par voie sèche, une réaction analogue se produit, mais beaucoup plus lentement ([789]).

Bromure de sodium hydraté. — Löwig, en refroidissant vers — 4° une solution de bromate, a obtenu un sel hydraté, sous forme d'aiguilles à 4 pans s'effleurissant rapidement à l'air ([770]).

Bromate et bromure de sodium. — Fritzsche ([791]) a décrit une combinaison double à laquelle il assigne la formule $5\,BrO^3Na + 2\,NaBr + 3\,H^2O$. Marignac ([792]), dans des conditions presque identiques, a obtenu un sel double qu'il représente par la formule $2\,BrO^3Na + NaBr + 2\,H^2O$. Ces deux sels sont très vraisemblablement identiques et l'analyse n'a pu jusqu'ici décider entre les deux formules.

Pour obtenir la combinaison double, on sature de brome une dissolu-

85-1841. — ([776 a]) Brauns. Jahr. für Miner. I-40-1898. — ([777]) Marbach. An. Ph. Chem. Pogg. **94**-412-1855; **99**-451-1856. — ([778]) Biot. An. Ch. Ph. (3)-**44**-45-1855. — ([779]) Löwig. Mag. Pharm. **33**-6-1831. — ([780]) Mitscherlich. An. Ph. Chem. Pogg. **14**-588-1828. — ([781]) Carnelley et William. J. Chem. Soc. **37**-125-1880. — ([782]) Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **99**-455-1856. — ([783]) Le Blanc et Rohland. Z. ph. Chem. **19**-261-1896. — ([784]) Gerlach. Z. anal. Chem. **8**-290-1869. — ([785]) Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **97**-1-1856. — ([786]) Doumer. C. R. **110**-41-1890. — ([787]) Franklin et Kraus. Am. Chem. J. **20**-829-1898. — ([788]) Franklin et Kraus. Am. Chem. J. **23**-277-1900. — ([789]) Potilitzine. Chem. Centr. Bl. **1218**-1887. — ([791]) Fritzsche. Jahresb. 522-1851. — ([792]) Marignac. An. Min. (5)-**12**-1-1857. — ([795]) Péchard. C. R. **128**-1101-1899. — ([795]) Magnus et Ammermüller. An. Ch. Ph. (2)-**53**-92-1855.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

tion de soude caustique et l'on porte à l'ébullition pour chasser l'excès de brome. Par refroidissement le bromate cristallise d'abord, ensuite le sel double, enfin du bromure de sodium.

Longs cristaux aciculaires dérivant d'un prisme rhomboïdal droit : $a : b : c = 0{,}7104 : 1 : 0{,}78714$. Par dessiccation à 100°, le sel perd toute son eau ; le résidu correspond à la formule brute BrO^2Na (Marignac).

IODITE ET HYPOIODITE DE SODIUM

L'existence d'iodite ou d'hypoiodite est encore problématique. Certains auteurs ont bien isolé des combinaisons, auxquelles ils attribuent la constitution d'hypoiodite, mais leurs propriétés s'accordent mieux avec celles que posséderaient des combinaisons doubles d'iodure et de peroxyde.

D'après Péchard ([795]), l'iode, en réagissant sur les solutions de soude caustique, donnerait un mélange d'hypoiodite, d'iodure et d'iodate. L'hypoiodite formé serait susceptible de décomposer l'iodure avec mise en liberté d'iode, si bien qu'en solution il s'établirait un équilibre entre les différents corps : iode, soude, hypoiodite et iodure. D'après Chattaway et Orton, l'iodure d'azote se décomposerait au contact d'une lessive alcaline en hypoiodite et iodate.

La décomposition du periodate sous l'action de la chaleur fournit un composé auquel on attribue la formule brute $I^2O^5Na^4$ qu'on peut écrire $I^2O,\ 2Na^2O$ ([795]) ; $IO^2Na, Na^2O + NaI$ ([796]) ou encore $2NaI + Na^2O^3$ ([797]). Quelle que soit sa constitution, ce composé attire rapidement l'humidité atmosphérique et l'acide carbonique avec mise en liberté d'iode. Il est très difficilement soluble dans l'eau froide ; il donne une solution qui colore en bleu le tournesol, puis le décolore. A l'ébullition, il se décompose en iodate. Tous les acides, ainsi que le chlore, l'attaquent très rapidement. Traité par l'eau additionnée d'azotate d'argent, il fournit un mélange d'iodure et de periodate IO^6Ag^5, ce que semblerait indiquer la formule $3NaI.IO^6Na^5$. Par traitement à l'alcool, il perd de l'iodure de sodium : le résidu insoluble se dissout dans l'eau et cette solution abandonne, par cristallisation, du periodate $I^2O^9Na^4$.

La calcination de l'iodate conduit à un composé analogue dont la formule varie avec les auteurs : I^4O^5Na (*Liebig*) ([798]) ; $I^6O^5Na^8$ ou I^5ONa (Rammelsberg). Il est soluble dans l'eau : la solution, fortement alcaline, se colore en brun par addition d'acide, sans donner naissance à du periodate, ce qui le différencie du précédent. On peut le considérer comme ayant pour constitution : $6NaI, Na^2O^5$ ou $6NaI, Na^2O^2$.

— ([796]) Langlois. An. Ch. Ph. (3)-**34**-262-1852. — ([797]) Rammelsberg. An. Ph. Chem. *Pogg.* **137**-308-1869. — ([798]) Liebig. An. Ch. Pharm. *Liebig* **27**-43-1858. — ([799]) Guyard.

[V. THOMAS.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

IODATE DE SODIUM IO^3Na

État naturel. — D'après Guyard, il se rencontre dans les nitrates naturels du Chili (799).

Préparation. — L'iodate de sodium se forme : 1° par neutralisation de l'acide iodique par la soude caustique à froid ou le carbonate de soude à chaud (800-801) ; 2° par l'action du trichlorure d'iode sur les lessives alcalines caustiques ou carbonatées (802 à 804) ; 3° par l'oxydation de l'iodure de sodium par voie sèche ou par voie humide. Lorsqu'on opère par voie sèche, on emploie, comme oxydant, le chlorate (805) ou le periodate (806) de sodium; par voie humide, on opère en solution alcaline en présence de permanganate; 4° par l'oxydation de l'iode au moyen du bioxyde de sodium (807). Vallet a étudié les données concernant la préparation de quantité notable d'iodate (808).

Suivant les conditions dans lesquelles se dépose l'iodate de soude, il peut renfermer des quantités d'eau variant de 8 à 43 pour 100. Ces teneurs extrêmes correspondent à des hydrates bien définis IO^3Na, H^2O et $IO^3Na, 8H^2O$. Indépendamment de ces hydrates, on a décrit toute une série d'hydrates intermédiaires. Tous ces hydrates fournissent, du reste, le sel anhydre lorsqu'on les dessèche à 150°.

Le sel anhydre prend naissance en faisant cristalliser les sels hydratés dans l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau (809-810 et 805). Millon prétend l'avoir obtenu en faisant cristalliser la solution d'iodate à l'ébullition. Petits cristaux brillants D (811-812) = 4,252 (Ditte). Chauffé à l'abri de l'air, le sel se décompose en oxygène et iodure (Ditte). Au rouge, le résidu représente 75,79 pour 100 du poids primitif (813) et est constitué par de l'iodure impur à réaction légèrement alcaline (814). En maintenant la masse en fusion, celle-ci perd de l'iode d'une façon continue et laisse un résidu de composition complexe. Fondu en présence de carbonate de soude, l'iodate ne perd pas trace d'iode.

L'iodate de soude est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus à chaud (Gay-Lussac, Kremers) (817). 100 p. d'eau dissolvent à 0° 2,52 p. de sel et 35,9 p. à 100°.

Point d'ébullition de la solution saturée : 102° (Kremers), 105° (Ditte). — Abaissement moléculaire du point de congélation : 30°,5 (Raoult) (818).

B. Soc. Chim. (2)-**22**-60-1874. — (800) Millon. An. Ch. Ph. (5)-**9**-418-1843. — (801) Gay-Lussac. An. Ch. **91**-5-1814. — (802) Berzélius. J. Chem. Ph. Schweig. **62**-566-1831. — (803) Liebig. An. Ph. Chem. Pogg. **24**-562-1832. — (804) Serullas. An. Ch. Ph. (2)-**43**-216-1830; **45**-59-1830. — (805) Henry. J. Pharm. Ch. (2)-**18**-548-1852. — (806) Péchard. C. R. **128**-1453-1899. — (807) Longi et Bonavia. Gazzet. Chim. Ital. **28**-525-1898. — (808) Vallet. J. Pharm. Ch. (2)-**18**-215-1852. — (809) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **44**-545-1838. — (810) Ditte. Thèse Paris 1870. — (811) Eakle. Z. Kryst. **26**-558-1896. — (812) Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **99**-445-1856. — (813) Bengieser. An. Ch. Pharm. Liebig. **17**-254-1836. — (814) Gay-Lussac. An. Ch. Ph. **91**-5-1814. — (815) Penny. An. Ch. Pharm. Liebig **37**-205-1841. — (816) Blomstrand. J. prakt. Chem. (2)-**40**-305-1889. — (817) Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **97**-8-1856. — (818) Raoult. C. R. **98**-509-1884. — (819) Fittig.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Les acides non réducteurs paraissent réagir sur les solutions d'iodate avec formation de sels acides (Millon, Rammelsberg, Penny([815]), Sérullas, Ditte, Blomstrand([816]). L'acide chlorhydrique concentré réduit les solutions à l'état de chlorure de sodium avec mise en liberté de trichlorure d'iode([819]).

Le traitement direct des lessives sodiques caustiques, par l'iode, ne fournit pas de sel basique comme l'avait indiqué Gay-Lussac, mais des combinaisons doubles d'iodure et d'iodate.

Iodates de sodium hydratés $IO^3Na + H^2O$. — D'après Millon, ce sel se forme en abandonnant les sels plus hydratés sur l'acide sulfurique. Ditte l'a obtenu en faisant cristalliser les solutions entre 105° et 50°. Il se précipite aussi par addition d'alcool à une solution chaude d'iodate. Rammelsberg l'a obtenu par l'action de l'eau bouillante sur la combinaison double $IO^3Na.2NaCl.6H^2O$. Petites aiguilles ou petites houppes (Penny).

— $2IO^3Na + 5H^2O$. — Il a été obtenu en fines aiguilles en faisant cristalliser les solutions d'iodate entre 28° et 40° ou en desséchant l'hydrate à $5H^2O$ à 30° (Ditte). La teneur en eau est de 12 pour 100 environ.

— $IO^3Na + 2H^2O$. — Observé pour la première fois par Millon. Ditte l'obtient en faisant cristalliser les solutions neutres entre 24° et 28° ou les solutions fortement alcalines entre 20° et 27°. Cet hydrate se forme encore en abandonnant les autres hydrates une journée dans leur eau mère entre 24° et 28°. Longs prismes à éclat nacré.

— $IO^3Na + 3H^2O$. — On le prépare par cristallisation des solutions au voisinage de 20°. D'après Ditte, il résulte également de l'efflorescence du sel à $5H^2O$ entre 23° et 24°. Prismes à 4 faces (Penny) ou bien octaèdres volumineux (Millon).

— $IO^3Na + 5H^2O$. — Ce sel prend naissance en refroidissant au voisinage de 0° une solution d'iodate. On peut, d'après Ditte, produire la cristallisation entre — 2° et + 22°, tandis que, d'après Rammelsberg, il ne se dépose qu'au-dessous de — 5°. Gros prismes rhombiques([820]) qui, par efflorescence au contact de l'air, finissent par se transformer en monohydrate (Penny).

— $IO^3Na + 6H^2O$. — Millon l'a obtenu en abandonnant les cristaux à $8H^2O$ sous une cloche plongeant dans de l'eau à 0°, jusqu'à poids constant.

— $IO^3Na.8H^2O$. — Pour obtenir cet hydrate, Millon laisse d'abord cristalliser l'iodate à + 10° et maintient ensuite les eaux mères à 0°. On obtient une cristallisation abondante, mais les cristaux perdent de l'eau très rapidement.

Iodate acide de sodium $IO^3Na + 2IO^3H + 1{,}5H^2O$. — Blomstrand([816]) a préparé ce sel en abandonnant à l'évaporation spontanée

J. Pharm. Ch. (2)-**25**-440-1839. — ([820]) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **90**-15-1853. —

[*V. THOMAS.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

une solution renfermant 4 molécules d'acide iodique pour un atome de sodium. Poudre blanche semblable à de la craie, très soluble dans l'eau, non hygrométrique nettement cristallisée; les cristaux paraissent formés de grandes tables quadratiques ([821]). Ce sel n'est pas un biiodate, comme le sel signalé par Serullas, mais correspond, par ses propriétés, au sel décrit par Millon. Walden a étudié la conductibilité des solutions ([822]).

Fluoiodate de sodium IO^3F^2Na. — Weinland et Lauenstein ont obtenu ce composé en traitant l'iodate de soude par une solution d'acide fluorhydrique à 40 pour 100; il est analogue à la combinaison potassique correspondante ([824]).

Iodate et chlorure, bromure, iodure de sodium. $IO^3Na + NaCl + 4H^2O$. — On traite l'iodate de sodium par de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à ce que tout dégagement de chlore ait cessé. Par évaporation à 25°, sur de l'acide sulfurique, on obtient de gros cristaux transparents, devenant anhydres à 170° (Ditte).

— $IO^3Na + NaCl + 6H^2O$. — Cette combinaison se forme en traitant une solution alcaline d'iodate de soude par un courant de chlore. Il se dépose du périodate, et la combinaison double reste en solution. Le même corps prend naissance en traitant une solution renfermant du carbonate et de l'iodate de sodium par du trichlorure d'iode. Tables incolores à 4 faces inaltérables à l'air. L'eau bouillante les transforme en un aggrégat de houppes soyeuses de monohydrate $IO^3Na.H^2O$ (Rammelsberg).

En faisant cristalliser de l'iodate de soude en présence d'un excès de chlorure de sodium, Rammelsberg a préparé une combinaison très voisine de la précédente et pour laquelle il admet la formule :

— $2IO^3Na + 3NaCl + 9H^2O$. — Prismes transparents tricliniques, dédoublables par l'eau en chlorure et iodate.

— $IO^3Na + 2NaBr + 9H^2O$. — On l'a obtenu par refroidissement d'une solution concentrée et bouillante d'iodate et de bromure de sodium en lamelles hexagonales transparentes, perdant $6H^2O$ par dessiccation sur l'acide sulfurique (Rammelsberg) ([825]).

En traitant une solution de soude caustique par de l'iode, on a préparé plusieurs combinaisons doubles :

— $IO^3Na + NaI + aq$. — Signalé par Mitscherlich ([826]). En abandonnant la liqueur au-dessous de 15°, on obtient des prismes à 4 pans renfermant $10H^2O$, inaltérables à l'air, mais perdant facilement de l'eau à chaud. Ditte, en effectuant l'évaporation à 25°, 30°, a obtenu un hydrate à $8H^2O$. Ces deux composés sont caractérisés par la facilité avec laquelle ils perdent de l'iode, même à basse température.

([821]) Blomstrand. J. prakt. Chem. (2)-**40**-305-1889. — ([822]) Walden. Z. ph. Chem. **2**-49-1888. — ([824]) Weinland et Lauenstein. Ber. Chem. Gesell. **30**-866-1897. — ([825]) Rammelsberg Sitz. Preuss. Akad. 137-1862. — ([826]) Mitscherlich. An. Ph. Chem. Pogg. **11**-162-1827;

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

— $2IO^5Na + 5NaI + aq$. — Penny, puis Marignac [827], en abandonnant à l'évaporation spontanée une solution de soude caustique additionnée d'iode, ont observé tout d'abord la cristallisation d'iodate, puis la dissolution des cristaux primitivement formés. La solution renferme alors un sel double. Ce sel, qui ne se forme qu'en présence d'un excès d'iodure, renferme, d'après Marignac $10H^2O$ et d'après Penny $9H^2O$. Cristaux rhomboédriques (Eakle) [829], qui, chauffés à 100°, perdent toute leur eau, mais ne perdent pas d'iode. Les analyses de ce sel, publiées par Rammelsberg, confirment la formule de Penny et de Marignac [828].

Périodate de sodium IO^4Na. — Suivant Guyard, le périodate de sodium existerait dans les nitrates de soude du Chili [830].

Ce sel découvert par Magnus et Ammermüller [831] s'obtient en dissolvant le périodate basique $I^2O^9Na^4$ dans l'acide périodique jusqu'à saturation et faisant cristalliser par évaporation. Le sel est anhydre, inaltérable à l'air, facilement soluble dans l'eau. Les cristaux appartiennent au système quadratique [832 et 829].

A 300°, il se transforme en iodate; à température plus élevée, il perd de l'oxygène et se transforme en iodure.

Périodates de sodium hydratés $IO^5Na + 2H^2O$ [833 et 834]. — D'après Langlois [833], on le prépare en concentrant la solution du périodate $I^2O^9Na^4$ dans l'acide périodique, dans une étuve chauffée à 50°, 60°. Le sel se dépose en cristaux rhomboïdaux, rougissant sensiblement le tournesol. A 140°, il perd 14,47 pour 100 d'eau. A haute température, il se décompose en laissant un résidu d'iodure neutre. Pour la conductibilité des solutions voyez Walden [822].

— $IO^4Na + 3H^2O$. — Obtenu par Rammelsberg [832] en faisant cristalliser le périodate $I^2O^9Na^4$ dans l'acide azotique dilué. Cristaux durs et brillants, hémimorphes et présentant la tétartoédrie rhomboïdale. Les cristaux possèdent la polarisation circulaire (Groth) [835]. A l'air les cristaux sont efflorescents; sur l'acide sulfurique, ils perdent rapidement toute leur eau. Ils se dissolvent dans 12,6 fois leur poids d'eau : la solution a une réaction acide. Au contact de l'air, la liqueur se colore en même temps qu'il y a formation d'iodate.

Les solutions de périodate sont douées de propriétés oxydantes énergiques. Elles réagissent à froid sur les solutions d'iodure de sodium avec mise en liberté d'iode (Philipp [836], Péchard).

$$3IO^4Na + 2NaI + 3H^2O = IO^3Na + 2IO^6Na^2H^3 + I^2.$$

Par abandon de la solution au contact de l'air, elle perd peu à peu sa

17-481-1829. — [827] Marignac. An. Min. (5)-**12**-1-1857. — [828] Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **125**-147-1865. — [829] Eakle. Z. Kryst. **26**-558-1896. — [830] Guyard. B. Soc. Chim. (2)-**22**-60-1874. — [831] Magnus et Ammermüller. An. Ch. Ph. (2)-**53**-92-1833. — [832] Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **134**-373-1868. — [833] Langlois. An. Ch. Ph. (3)-**34**-265-1852. — [834] Lantzsch. J. prakt. Chem. **100**-65-1867. — [835] Groth. An. Ph. Chem. Pogg.

[V. THOMAS.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

réaction alcaline, par suite de la transformation du périodate basique en iodate neutre (Péchard) ([837]).

$$2IO^6H^5Na^2 + I^2 = 5IO^3Na + NaI + 5H^2O.$$

Périodates de sodium basiques $I^2O^9Na^4$, $5H^2O$ ($IO^6Na^2H^5$). — On le prépare facilement, d'après Langlois, en dissolvant de la soude caustique dans très peu d'eau et en ajoutant à la liqueur une quantité égale d'iodate de sodium. La solution, très concentrée ainsi obtenue, filtrée, si c'est nécessaire, est chauffée au bain-marie presque à l'ébullition et traitée par un courant de chlore. Chaque bulle gazeuse détermine la précipitation de périodate.

Au lieu de chlore, on peut employer une solution d'hypochlorite (Magne et Ammermüller, Roques et Gerngross) ([838]). L'addition de soude à une solution de périodate neutre détermine aussi la précipitation de l'iodate basique $IO^6Na^2H^3$. En chauffant 4 parties d'iode et 10 parties de bioxyde de sodium dans un creuset de porcelaine, jusqu'à température de fusion, on obtient d'après Hœhnel ([839]) du périodate $IO^6Na^2H^3$ avec un rendement de 65 pour 100. L'iode peut être remplacé par de l'iodure de sodium, mais la réaction est plus délicate. Si la température est trop élevée, il se produit un dégagement d'iode et le rendement est plus mauvais.

Le périodate $IO^6Na^2H^3$ est presque insoluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau chaude, soluble aussi dans l'acide azotique. Au voisinage de 200°, d'après Rammelsberg, à une température plus élevée, d'après Langlois, il abandonne de l'eau. Vers 265°-270°, il perd de l'oxygène en laissant un résidu de soude, d'iodure et d'iodate; au rouge, le résidu représente 72 pour 100 environ du poids primitif et a pour composition $I^2O^5Na^4$; au rouge blanc, la décomposition en iodure est complète.

Le chlore, agissant sur le périodate, mis en suspension dans l'eau, donne du périodate neutre, du chlorure et du chlorate (Phillip). L'iode donne de l'iodure et de l'iodate (Phillip, Péchard).

— $IO^6Na^3H^2$. — D'après Kimmins ([840]), la liqueur mère, d'où s'est déposé le sel précédent, fournit, par concentration, un précipité blanc granuleux de formule $IO^6Na^3H^2$. Ce sel est encore moins soluble que le sel de Langlois dont on peut le séparer en le lavant pendant 30 heures avec de petites quantités d'eau. Ce sel est du reste vraisemblablement identique avec celui signalé par Ihre ([841]) et auquel ce chimiste assigne la formule $IO^6H^2Na^3$ $0{,}25H^2O$. Ce dernier est en tables attirant très rapidement l'acide carbonique de l'air et ne perdant leur eau qu'à 180°.

137-456-1869. — ([836]) Philipp. An. Ph. Chem. Pogg. **137**-519-1869. — ([837]) Péchard. C. R. **130**-1705-1900. — ([838]) Roques et Gerngross. J. Pharm. Ch. (6)-**16**-120-1902. — ([839]) Hœhnel. Ar. der Pharm. **232**-222-1894. — ([840]) Kimmins. J. Chem. Soc. **51**-556-1887. — ([841]) Ihre. Om Oefverjodsyr. Mättdingskap. Oerebro 1869. — ([842]) Ostwald. J. prakt. Chem.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

—— $IO^6Na^5 + 3NaI$ (voy. *Hypoiodite*).

Pour les conductibilités des solutions de périodates voyez ([842-845]).

Sulfures de sodium. — Le sodium donne, avec le soufre, une série de composés tout à fait comparable à celle que fournit le potassium. Ces dérivés sulfurés, dont on a signalé la présence dans un grand nombre d'eaux naturelles, prennent naissance dans des réactions multiples. Mentionnons les plus importantes :

1° Action du soufre sur le sodium métallique ou ses sels ([844 à 851]); 2° Réduction des sels des acides oxygénés du soufre par un réducteur approprié ([852 et 853]); 3° Action de l'hydrogène sulfuré sur le sodium métallique ou ses composés (voie sèche ou voie humide) ([854 et 855]); 4° Action du sulfure de carbone sur quelques sels de sodium (voie sèche) ([856]).

D'une façon générale, on peut dire que les sulfures de sodium prennent naissance par l'action sur le sodium d'une combinaison quelconque renfermant du soufre ([857-858]).

Les méthodes d'obtention des sulfures, par voie sèche, conduisent le plus souvent à des produits impurs, la composition de ceux-ci variant beaucoup avec la température des expériences. En reprenant par l'eau le produit de la réaction, la solution laisse déposer le sel formé à l'état hydraté.

MONOSULFURE DE SODIUM $Na^2S = 78,16$ (Na : 58,98; S : 41,02)

On connaît le sel anhydre et de nombreux hydrates.

Berthier ([852]) a obtenu le sel anhydre mélangé à du soufre sous forme d'une masse vitreuse couleur chair par calcination d'un mélange de sulfate et de charbon. La réduction du sulfate de soude, par l'hydrogène, ne donne pas de produit pur, par suite de la facilité avec laquelle le monosulfure attaque le verre.

C'est la déshydratation du sel hydraté à $9H^2O$ qui fournit le meilleur résultat. D'après Sabatier ([856]), la déshydratation s'opère au-dessus du rouge sombre, dans un courant rapide d'hydrogène. Par refroidissement, on obtient une substance très blanche, un peu poreuse, quoique très dure, et extrêmement déliquescente. D'après Mourlot ([853]), la masse est cristalline. Quelquefois, le sel jaunit au contact de l'air, lorsqu'on le

(2)-**32**-300-1885. — ([845]) Walden. Z. ph. Ch. **1**-529-1887; **2**-49-1888. — ([844]) Gay-Lussac et Thénard, *loc. cit.* — ([845]) Davy, *loc. cit.* — ([846]) Rosenfeld. Ber. Chem. Gesell. **24**-1658-1891. — ([847]) J. Locke et Austell. Am. Chem. J. **20**-592-1898. — ([848]) Vauquelin. An. Ch. Ph. (2)-**6**-5-1817. — ([848 *a*]) Berthollet. An. Ch. **25**-233-1798. — ([848 *b*]) Berzélius. An. Ch. Ph. (2)-**20**-34, et 225-1822. — ([849]) Gay-Lussac. An. Ch. Ph. **78**-87-1811; An. Ch. Ph. (2)-**6**-321-1817. **30**-24-1825. — ([850]) Fordos et Gélis. C. R. **23**-211-1846. — ([851]) Fihlol et Senderens. C. R. **96**-1051-1883. — ([852]) Berthier. An. Ch. Ph. (2)-**24**-271-1823. — ([853]) Mourlot. An. Ch. Ph. (7)-**17**-510-1899. — ([854]) Kingzett. Ber. Chem. Gesell. **6**-75-1873. — ([855]) Kircher. An. Ch. Pharm. Liebig **31**-339-1839. — ([856]) Sabatier. An. Ch. Ph. (5)-**22**-65-1881. — ([857]) Bunsen. An. Chem. Pharm. Liebig **138**-257-1866. — ([858]) Schönn.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

chauffe ; mais, par une élévation de température suffisante, il reprend sa teinte primitive ([860]).

Hugot l'a obtenu en faisant réagir le soufre sur un excès de sodium en solution dans l'ammoniac liquide, sous forme d'une masse blanche amorphe insoluble dans un excès de sodammonium ([859]).

Chauffé avec de la chaux vive sous une couche de charbon, le sel reste inaltéré. Pour obtenir la double décomposition, il faut opérer dans une atmosphère d'acide carbonique ([861 et 862, 860 a]).

MONOSULFURE DE SODIUM HYDRATÉ $Na^2S, 9H^2O$

Cet hydrate constitue le sulfure de sodium cristallisé du commerce.

Préparation. — Dans l'industrie, ce produit est préparé en partant des résidus de fabrication de la soude ; dans les laboratoires, on peut l'obtenir en calcinant 100 parties de sulfate de soude anhydre avec 20 parties de charbon, reprenant par l'eau et faisant cristalliser. Le produit brut peut être débarrassé de l'excès de soufre qu'il renferme en faisant bouillir sa solution avec du cuivre ([863-864]), et purifié par des cristallisations répétées dans l'alcool à 90°.

Pendant la réaction, les vases sont fortement attaqués. Weldon ([865]) a recommandé l'emploi de récipients composés d'un mélange comprimé de coke et de graphite ; on peut aussi employer la magnésie. D'après Jean ([866]), on évite encore l'attaque des vases en mélangeant le sulfate de sodium avec du sulfate de baryum.

Une autre méthode de préparation consiste à saturer d'hydrogène sulfuré une lessive de soude caustique, et à transformer le sulfhydrate de sulfure formé en sulfure neutre par addition d'une quantité de soude caustique égale à la quantité primitivement employée.

Propriétés. — Les cristaux obtenus dans les conditions ordinaires, renferment $9H^2O$ (Kircher, Sabatier, Lüthe) ([867]). Ils consistent en une combinaison d'un quadroctaèdre avec un prisme quadratique (Rammelsberg) ([868]) $D = 2,47$ (Fihlol) ([869]). Au contact de l'air, les cristaux s'oxydent rapidement en se transformant en un mélange de carbonate et d'hyposulfite. Dans le vide sec, ils perdent de l'eau en donnant un hydrate à $4,5\ H^2O$ (Sabatier). Chauffés dans un courant d'hydrogène, ils se transforment en sel anhydre.

Le sulfure de sodium se dissout bien dans l'eau, plus difficilement dans

Z. anal. Chem. **8**-398-1869. — ([859]) Hugot. C. R. **129**-388-1899. — ([860]) Kolb. An. Ch. Ph. (4)-**10**-106-1867. — ([860 a]) Weyl. An. Ph. Chem. Pogg. **123**-562-1864. — ([861]) Scheurer-Kestner. An. Ch. Ph. (4)-**1**-448-1864. — ([862]) Dubrunfault. B. Soc. Ch. (2)-**1**-346-1864. — ([863]) Priwoznik. An. Ch. Pharm. Liebig **164**-46-1872. — ([864]) Gibbs. Am. J. Sc. (2)-**44**-2 15-1867. — ([865]) Weldon. J. Soc. Chem. Ind. **1**-429-1882. — ([866]) Jean. B. Soc. Chim. (2)-**12**-493-1869. — ([867]) Lüthe. An. Ph. Chem. Pogg. **128**-172-1866. — ([868]) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **128**-172-1866. — ([869]) Fihlol. An. Ch. Ph. (3)-**21**-415-1847. — ([870]) Baudrimont. Répertoire de Pharmacie (2)-**3**-455-1875. — ([871]) Finger. An. Ph. Chem.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

la soude et l'alcool [870]. Les solutions aqueuses se sursaturent facilement. La dissolution s'effectue avec absorption de chaleur (Finger) [871]. En présence d'une grande quantité d'eau, le sulfure subit une décomposition hydrolytique en sulfhydrate de sulfure et soude. Si la quantité d'eau est suffisante, le sulfhydrate de sulfure peut s'hydrolyser à son tour en soude et hydrogène sulfuré. Cette dissociation est retardée par addition d'alcali caustique [872a à 874b].

Ces solutions aqueuses, du reste, ne sont pas stables. A l'air, elles s'oxydent facilement. A froid, il y a formation d'hyposulfite [875 à 876], à chaud on observe en même temps un dégagement d'hydrogène sulfuré [877]. Si les solutions sont très étendues (0gr,035 au litre par exemple) elles donnent du sulfate, mais par addition, à la liqueur, d'eau chargée d'acide carbonique et d'oxygène, la réaction est différente : il y a formation de carbonate et de polysulfure. L'iode, ajouté en quantité ménagée, réagit de la même façon. L'acide arsénieux n'est précipité par la solution de sulfure qu'en présence de l'acide carbonique. Les dissolutions très diluées se désulfurent très lentement sous l'influence d'un courant d'hydrogène (Fihlol) [873].

Le soufre donne, même avec des solutions diluées, des polysulfures (Fihlol [878], Baudrimont) [870] ; si l'on opère à l'ébullition, il y a oxydation avec dégagement d'hydrogène sulfuré (Fordos et Gélis) [879].

Tous les acides non oxydants, même l'acide carbonique [879a] mettent facilement de l'hydrogène sulfuré en liberté. Tous les oxydants transforment le sulfure en hyposulfite et sulfate. Cette transformation s'effectue facilement avec les nitrates alcalins [880-881], p. 354. Avec les oxydes de cuivre et de fer, l'oxydation s'arrête à l'hyposulfite (Fordos et Gélis). L'oxydation électrolytique des solutions de sulfure donne du sulfate, sans formation transitoire d'hyposulfite [882 à 884].

Les sels de chaux ou de magnésie en réagissant sur les solutions de sulfure donnent un précipité de chaux ou de magnésie : la liqueur contient du sulfhydrate de sulfure [885]. Par contre, la chaux est sans action quelles que soient la température et la concentration de la solution (Kolb) [886]. Le carbonate d'ammoniaque donne du sulfure d'ammonium et du carbonate de soude; l'alumine hydratée déplace l'hydrogène sulfuré avec formation d'aluminate.

PROPRIÉTÉS PHYSIOLOGIQUES. — Les solutions de sulfure ont une saveur

Pogg. **128**-635-1866. — [872] BÉCHAMPS. An. Ch. Ph. (4)-**16**-202-1869. — [873] FIHLOL. An. Ch. Ph. (4)-**28**-529-1873. — [874] WALKER. Z. ph. Ch. **32**-137-1900. — [874a] THOMSEN. J. prakt. Ch. (2)-**5**-247-1872. — [874b] KOLBE. J. prakt. Ch. (2)-**4**-412-1871. — [875] GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. (2)-**6**-321-1817. — [876] MITSCHERLICH. An. Ph. Chem. Pogg. **8**-441-1826. — [877] PH. DE CLERMONT et J. FROMMEL. An. Ch. Ph. (5)-**18**-204-1879. — [878] FIHLOL. C. R. **93**-590-1881. — [879] FORDOS et GÈLIS. An. Ch. Ph. (3)-**18**-95-1846). — [879a] STROMEYER. An. Chem. Ph. Liebig. **107**-367-1858. — [880] LUNGE. Die Chem. Ind. **6**-298-1895. — [881] PAULI. Chem. N. **5**-80-1862. — [882] DURKEE. Am. Chem. J. **18**-525-1896. — [883] SCHEURER-KESTNER. B. Soc. Ch. (2)-**36**-46-1881; (3)-**17**-99-1897. — [884] MERLE. B. Soc. Ch. (2)-**36**-58-1881. — [885] PELOUZE. An. Ch. Ph. (4)-**7**-172-1866. — [886] KOLB. An. Ch. Ph. (4)-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

hépatique alcaline et finalement très amère : elles attaquent rapidement l'épiderme et les ongles (Baudrimont) [890].

— $Na^2S.\,5\,H^2O$. — Cet hydrate a surtout été étudié par Sabatier; il est identique à l'hydrate à $6\,H^2O$ décrit par Finger [887]; il existe souvent en quantité considérable dans le sulfure commercial. Le sel cristallise facilement des solutions de sulfure renfermant un excès de soude. Le plus simple, pour l'obtenir, est de partir du sel à $9\,H^2O$. Par refroidissement d'une solution de cet hydrate dans la soude moyennement concentrée, la liqueur se remplit d'aiguilles brillantes qu'il suffit d'essorer à la trompe et de sécher sur des feuilles de papier.

Göttig et Böttger [888 et 889] ont obtenu cet hydrate en dissolvant l'hydrate à $9\,H^2O$ dans l'alcool chaud convenablement concentré. Lemoine [890] l'a isolé des produits de réaction de la soude sur le sulfure de phosphore P^2S^5.

Les cristaux attirent l'humidité et tendent à se transformer en sulfure à $9\,H^2O$. Une solution sursaturée de sulfure à $9\,H^2O$, laisse déposer l'hydrate à $5\,H^2O$ au contact d'une aiguille de ce sel.

— $Na^2S.\,4{,}5\,H^2O$. — C'est le produit de déshydratation dans le vide de l'hydrate à $9\,H^2O$.

— $Na^2S.\,5{,}5\,H^2O$ et $Na^2S.\,6\,H^2O$. [?] — Ces hydrates ont été obtenus par Göttig [888] en faisant réagir l'hydrogène sulfuré sur une solution de soude dans l'alcool. L'alcool, très étendu d'eau, les transforme en hydrate à $9\,H^2O$, tandis que l'alcool concentré donne l'hydrate à $5\,H^2O$.

— $Na^2S,\,3\,H^2O$. — Cet hydrate a été décrit par Damoiseau [890 a].

Sulfhydrate de sulfure de sodium $NaSH = 56{,}12$. — En chauffant le sodium dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré, on obtient une masse foncée de formule brute Na^3HS^2 (Gay-Lussac et Thénard, Sabatier), qui représente un sulfhydrate de sulfure impur. Sabatier est arrivé à obtenir le sulfhydrate NaSH à peu près pur en chauffant le sulfure $Na^2S.\,9\,H^2O$ dans un courant d'hydrogène sulfuré. C'est une masse solide d'un blanc jaunâtre, très hygrométique, de dureté assez grande, soluble dans l'acide chlorhydrique en donnant une liqueur très légèrement opaline. Chaleur de formation $+56.300^{Cal}$; chaleur de dissolution $+4.400^{Cal}$.

Sulfhydrate de sulfure hydraté $NaSH.\,2\,H^2O$. — Le sulfhydrate hydraté se forme facilement par l'action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions de soude caustique [891]. En évaporant la solution dans un courant d'hydrogène sulfuré, on obtient des aiguilles incolores, vraisemblablement clinorhombiques, très déliquescentes et jaunissant à l'air (Sabatier) [892],

8-152-1866; **10**-106-1867. — [887] Finger. An. Ph. Chem. Pogg. **128**-635-1866. — [888] Göttig. J. prakt. Chem. (2)-**34**-229-1886; (2)-**35**-89-1887. — [889] Böttger. An. Ch. Pharm. Liebig **223**-335-1884. — [890] Lemoine. C. R. **98**-45-1884. — [890 a] Damoiseau. J. Pharm. h. (5)-**10**-3-1885. — [891] Guéranger. J. Chim. Méd. (2)-**5**-49-1839. — [892] Sabatier.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

La solution de sulfhydrate de sulfure perd de l'acide sulfhydrique, lorsqu'on y fait passer un courant de gaz inerte (Gernez) [893]. Les solutions très diluées s'oxydent, au contact de l'air, avec formation de polysulfure, dépôt de soufre et enfin formation de sulfate (Fihlol) [894]. Vis-à-vis de l'acide arsénieux, elles se comportent comme les solutions de sulfure; vis-à-vis du sulfure de phosphore, comme les solutions de soude. Une solution, renfermant de la soude et de l'hydrogène sulfuré dans le rapport voulu pour la formation du sulfhydrate Na S H, ne donne pas de polysulfure, quand on la chauffe en tube scellé avec du soufre (Fihlol) [895]. Au contact de l'air, il y a formation de polysulfure et dégagement d'hydrogène sulfuré (Baudrimont) [896].

L'abaissement moléculaire du point de congélation est de 36,5 (Raoult) [897]. Soumises à l'électrolyse les solutions de sulfhydrate se comportent comme les solutions de monosulfure.

— $NaSH + 3H^2O$. — Cet hydrate paraît avoir été obtenu par Thommeret et Gélis [898]. Bloxam a pu, récemment, confirmer l'existence de cet hydrate.

— $NaSH.\ 1{,}5\,H^2O$. — Cet hydrate a été signalé par Böttger [899]. [892 et 900 à 901]. La chaleur de dissolution de $NaSH.\ 2H^2O$ est d'après de Forcrand de — 1500 Cal.

Polysulfures de sodium. — Les polysulfures anhydres sont mal définis : les sels hydratés s'obtiennent facilement en faisant bouillir la solution de monosulfure avec la quantité calculée de soufre. Des recherches, faites par Sabatier, il résulte que chaque atome de soufre se fixe sur le monosulfure en dégageant la même quantité de chaleur; chaque sulfure en solution étendue peut, par suite, être considéré comme un mélange de monosulfure avec le terme le plus sulfuré de la série. Tous ces polysulfures traités par l'acide chlorhydrique fournissent, d'après Rebs, du persulfure d'hydrogène [903].

— Na^4S^3. — Sabatier a obtenu un composé se rapprochant de cette formule en chauffant, au rouge vif, du sulfate de soude dans un courant de sulfure de carbone.

— $Na^2S^2.\ 5H^2O$. — Aiguilles perdant déjà de l'eau à 45° (Böttger).

— Na^2S^5. — Ce produit paraît être le premier terme d'attaque du sodium par le soufre en présence de toluène bouillant (Locke et Austell) [905]. Vauquelin a obtenu un sulfure de cette composition en chauffant ensemble 5 gr. de carbonate de soude et 5 gr de soufre [906].

An. Ch. Ph. (5)-22-5-1881; C. R. **89**-254-1879. — [893] Gernez. C. R. **64**-606-1867. — [894] Fihlol. An. Ch. Ph. (4)-**28**-529-1873. — [895] Fihlol. C. R. **93**-590-1881. — [896] Baudrimont. Répertoire de pharmacie (2)-**3**-453-1875. — [897] Raoult: C. R. **98**-510-1884. — [898] Voyez Baudrimont. Répertoire de pharmacie (2)-**3**-453-1875. — [899] Bloxam. J. Chem. Soc. **77**-753-1900. — [900] Thomsen. An. Ph. Chem. Pogg. **140**-497-1870. — [901] De Forcrand. C. R. **128**-1519-1899. — [903] Rebs. An. Ch. Pharm. Liebig **246**-356-1888. — [905] Locke et Austell. Am. Ch. J. **20**-592-1898. — [906] Vauquelin. An. Ch. Ph. (2)-**6**-52-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

— $Na^2S^5.5H^2O$. — Böttger ([889]) le prépare en traitant le monosulfure par le soufre en présence d'alcool. Cristaux jaune d'or fondant à 100°, en perdant $2H^2O$.

— Na^2S^4. — Sabatier a obtenu un sel, présentant à peu près cette composition, en chauffant dans une nacelle du sulfure $Na^2S, 4, 5H^2O$ effleuri avec du soufre. Masse rouge, translucide, cassante, fixant très rapidement l'humidité et l'oxygène atmosphérique en se transformant en soufre et hyposulfite. Chaleur de dissolution à 16°,5 : + 800[cal].

— $Na^2S^4.2H^2O$. — On le produit par dessiccation de l'hydrate à $6H^2O$ à 100°-120°. (Schöne) ([907]).

— $Na^2S^4.6H^2O$. — Une solution de soude saturée par une courte ébullition avec du soufre, évaporée dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse, abandonne par déshydratation ultérieure, au moyen d'alcool absolu, un agrégat de lamelles brillantes fusibles à 25° en un liquide rouge (Schöne). D'après Sabatier, les cristaux sont très hygrométriques, ils se dissolvent dans l'eau avec absorption de chaleur; ils sont peu solubles dans l'alcool absolu, insolubles dans l'éther.

— $Na^2S^4.8H^2O$. — Cristaux rouge-orangé, s'effleurissant sur l'acide sulfurique. A 100°, dans un courant d'hydrogène, ils ne perdent pas de soufre.

Persulfure de sodium. — On admet, en général, que le persulfure de sodium correspond à la formule Na^2S^5 + aq. Toutefois Sabatier n'a jamais pu dissoudre, dans une solution de monosulfure, la quantité de soufre exigée par la formule. La quantité observée correspond à $Na^2S^{4,6}$. L'existence d'un tel composé paraît confirmée par les recherches de Bloxam ([899]) qui, récemment, a décrit le *persulfure* $Na^4S^9.14H^2O$. Par contre, Hugot aurait obtenu un *pentasulfure anhydre* en dissolvant un excès de soufre dans un excès de sodammonium ([908]).

L'hydrate $Na^2S^5.8H^2O$ est une masse réniforme (Schöne) dont la solution agitée avec de l'alcool laisse déposer du tétrasulfure Na^2S^4 hydraté.

L'hydrate $Na^2S^5.8H^2O$ est en cristaux jaune-orange (Böttger) qui abandonnent une partie de leur soufre lorsqu'on les chauffe à 100° dans un courant d'hydrogène.

Les solutions de ces persulfures s'oxydent facilement au contact de l'air ou même par simple ébullition avec dégagement d'hydrogène sulfuré ([909 à 911]). Lorsqu'elles sont concentrées, elles conduisent bien l'électricité : le soufre se porte au pôle +, le sodium au pôle — ; la liqueur devient incolore et le sodium se transforme en monosulfure. Au pôle — il se dégage de l'hydrogène lorsque la liqueur est complètement décolorée, au pôle + il y a au début dégagement d'oxygène, mais il se

1817. — ([907]) Schöne. An. Ph. Chem. Pogg. **131**-380-1867. — ([908]) Hugot. C. R. **129**-588-1899. — ([909]) Fordos et Gélis. An. Ch. Ph. (3)-**18**-86-1846. — ([910]) Girard. C. R. **56**-797-1863. — ([911]) Chapmann. Chem. N. **41**-170-1880. — ([912]) Buff. An. Chem. Pharm. Liebig.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

dépose rapidement du soufre sur l'électrode en même temps que se forme de l'hydrogène sulfuré (Buff) [912].

Dans toutes ses réactions, le persulfure a une grande tendance à se dédoubler en soufre et monosulfure [913 à 914].

Le persulfure réagit sur les solutions alcalines de ferrocyanure en donnant du sulfocyanure et du monosulfure de sodium avec précipitation de sulfure de fer (Carey, Gastell et Hurter) [915].

HYDROSULFITE DE SODIUM $S^2O^4Na^2$.

L'hydrosulfite de sodium a été découvert par Schützenberger [916] qui lui attribua la formule SO^2HNa. Cette formule a été discutée par plusieurs chimistes, entre autres par Bernthsen qui proposa la formule $S^2O^4Na^2$, formule démontrée d'une façon indiscutable par la belle synthèse que Moissan vient de faire du sel anhydre [917 à 923].

Le sel se forme par l'action de l'anhydride sulfureux sur l'hydrure de sodium ; il y a en même temps dégagement d'hydrogène (Moissan).

L'hydrosulfite de sodium hydraté $S^2O^4Na^2.2H^2O$ s'obtient par traitement du bisulfite de soude par le zinc et, d'une façon générale, par des métaux tels que le fer, le manganèse, le magnésium, qui décomposent l'eau en présence d'acide (Schützenberger), ou le couple de Gladstone (Scurati-Manzoni) [924]. Pour le mode opératoire, voyez Bernthsen et Bazlen [921]. L'électrolyse d'une solution de bisulfite fournit aussi de l'hydrosulfite, mais le rendement est mauvais (Schützenberger, Ekker) [925].

Prismes minces, à éclat vitreux, très oxydables à l'air humide, pouvant se garder inaltérés quelques jours à l'air sec, assez stables en vase clos, lorsqu'ils sont bien desséchés. Les cristaux sont très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool concentré. Par calcination, ils perdent de l'eau en même temps que du soufre est mis en liberté.

Les solutions possèdent des propriétés réductrices très énergiques ; elles réduisent entre autres l'indigo bleu en indigo blanc, les solutions de sulfate de cuivre à l'état d'hydrure cuivreux, les solutions d'argent et de mercure à l'état métallique.

Au contact de l'air, elles se transforment en bisulfite (Schützenberger). Les solutions, conservées pendant longtemps, renferment de l'hyposulfite [926-927 a].

On l'a utilisé pour le montage des cuves d'indigo.

supplément **4**-257-1865. — [913] Genther. An. Ch. Pharm. Liebig **226**-232-1884. — [914] Böttger. An. Ch. Pharm. Liebig **223**-342-1884. — [915] Carey Gastell et Hurter. Brevet anglais n° 2939, 18 juillet 1879. — [916] Schützenberger. C. R. **69**-196-1869. — [917] Schützenberger et Gérardin. C. R. **75**-879-1872. — [918] Bernthsen. Ber. Chem. Gesell. **13**-2277-1880 ; **14**-438-1881. — [919] Prud'homme. B. Soc. Ind. Mülhouse 216-1889. — [920] Grossmann. J. Chem. Soc. Ind. **13**-1109-1898 ; **18**-452-1899. — [921] Bernthsen et Bazlen. Ber Chem. Gesell. **33**-126-1900. — [922] Schär. Ber. Chem. Gesell. **27**-2714-1894. — [923] Moissan. C. R. **135**-647-1902. — [924] Scurati-Manzoni. Gaz. Chim. Ital. **14**-361-1885. — [925] Ekker. Rec. Pays-Bas. **14**-57-1895. — [926] Wagner. Polyt. J. Dingler **225**-382-1877. — [927] Schüt-

[V. THOMAS.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

SULFITE NEUTRE DE SODIUM $SO^3Na^2 = 126,16$

Préparation. — Le sel anhydre résulte de la déshydratation des sels hydratés à l'abri de l'oxygène atmosphérique. La déshydratation peut se produire même au sein de l'eau : les solutions concentrées laissent déposer le sel anhydre lorsqu'on les chauffe ([928, 928 et 929]). La même déshydratation se produit à froid, aussi bien en solution aqueuse qu'en solution alcoolique, en présence de soude caustique ([930–931]). D'après Tauber ([932]), on peut le préparer en grande quantité, en saturant d'acide sulfureux une solution de chlorure de sodium additionnée d'ammoniaque. Il se précipite rapidement à froid un sulfite double ammoniacal $S^2O^5Am^2.2SO^3Na^2$ qu'il suffit de décomposer ensuite par la chaleur.

D'après Priwoznik ([934]), les solutions d'hyposulfite se transforment, au contact de cuivre, en solutions de sulfite.

Propriétés. — Les cristaux consistent en prismes hexagonaux inaltérables à l'air. Lorsqu'on les chauffe, ils se transforment en un mélange d'une molécule de sulfure et de trois molécules de sulfate ([935]). Ils se dissolvent assez facilement dans l'eau en se transformant en sel hydraté (Kremers) ([936]). Une partie de sel exige pour se dissoudre à 0°, 7,07, à 40°, 2,02 parties d'eau.

Le sulfite neutre est insoluble dans l'ammoniac liquide ([937]).

Traité par de l'oxychlorure de phosphore, le sulfite de soude donne du chlorure de sodium et du phosphate tribasique. Chauffé dans une atmosphère d'anhydride sulfureux à 190°, il se décompose avec formation de sulfate et mise en liberté de soufre, si l'on opère en présence d'un excès d'anhydride sulfureux; si, au contraire, c'est le sulfite qui se trouve en excès, il se forme de l'hyposulfite (Divers) ([938]). Sa chaleur de formation est de $+ 261,400^{Cal}$ et sa chaleur de dissolution $+ 2500^{Cal}$ (Hartog, de Forcrand) ([939]).

SULFITE DE SODIUM HYDRATÉ $SO^3Na^2.7H^2O$

Préparation. — Cet hydrate s'obtient facilement par l'action de l'acide sulfureux sur les solutions de soude caustique ou carbonatée. Lorsque la solution a été saturée d'acide sulfureux, on transforme le pyrosulfite formé en sulfite neutre par addition d'une quantité d'alcali égale à celle primitivement employée. L'hydrate se dépose par évaporation de la

zenberger et Risler. B. Soc. Ch. (2)-**19**-152-1873; **20**-145-1873. — ([927 *a*]) J. Meyer. Z. anorg. Ch. **34**-43-1903. — ([928]) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **67**-246-1846. — ([929 *bis*]) Mitscherlich. An. Ph. Chem. Pogg. **12**-140-1828. — ([929]) Hartog. C. R. **109**-179-1889. — ([930]) Schultz-Sellack. J. prakt. Chem. **110**-459-1870. — ([931]) Endemann. An. Ch. Pharm. Liebig **140**-337-1866. — ([932]) Tauber. Jahresb. Techn. 444-1888. — ([933]) Dresel et Lennhoff. Patent. Blatt. **16**-293. — ([934]) Priwoznik. An. Ch. Pharm. Liebig. **164**-46-1872. — ([935]) Fourcroy et Vauquelin. An. Ch. Ph. **24**-264-1797. — ([936]) Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **99**-50-1856. — ([937]) Franklin et Kraus. Am. Chem. J. **20**-824-1898. — ([938]) Divers. J. Chem. Soc. **47**-205-1885. — ([939]) De Forcrand. An. Ch. Ph. (6)-**3**-242-1884;

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

solution au bain-marie entre 50-60°. La concentration sur l'acide sulfurique conduit, d'après Röhrig (940), au même sel, lorsqu'on l'effectue à température ordinaire (18°-20°).

Propriétés. — Cristaux monocliniques éclatants, très volumineux, efflorescents au contact de l'air (Rammelsberg, Marignac, Traube) (941 à 942). Chauffé à 150°, dans un courant d'hydrogène, ils perdent toute leur eau. D : 1,561 (943).

Le sulfite hydraté se dissout assez facilement dans l'eau en donnant des solutions susceptibles de rester longtemps en sursaturation. La solubilité passe du reste par un maximum, comme celle du sulfate ordinaire (Schulz, Sellack) (950). Par ébullition avec du soufre, les solutions donnent de l'hyposulfite et des traces de sulfate (944). Les acides étendus décomposent les solutions de sulfite avec formation de bisulfite (de Forcrand). Ces solutions se comportent dans tous les cas comme des réducteurs énergiques : l'oxydation se produit déjà au contact de l'air (945). La plupart des oxydants les transforment en sulfates : ainsi réagissent, entre autres, l'iode (946) et le permanganate, surtout en solution neutre ou alcaline (947 à 949).

— $SO^3Na^2.6H^2O$. — Cet hydrate, signalé par Rammelsberg (950), est identique au précédent.

— $SO^3Na^2.10H^2O$. — Indiqué par Muspratt (951); l'existence de cet hydrate, quoique contestée par Röhrig, est nettement établie. Gros prismes obliques efflorescents à l'air, isomorphes avec le sulfate et le carbonate à $10H^2O$. Les cristaux, par oxydation, au contact de l'air se transforment partiellement en sulfate (952). Chaleur de dissolution du sulfite à $7H^2O$: 11,200^{Cal} : de Forcrand.

BISULFITE DE SODIUM $SO^3HNa + 6H^2O$

L'action de l'acide sulfureux, sur les solutions de soude caustique ou carbonatée, ne donne pas naissance à du bisulfite, comme on l'a cru pendant longtemps. Le bisulfite se déshydrate dans les conditions ordinaires, même au sein de l'eau, et se transforme en pyrosulfite $S^2O^5Na^2$. Il en résulte que tous les composés décrits comme bisulfites plus ou moins hydratés, à savoir : SO^3HNa, $SO^3HNa.4H^2O$, $2SO^3HNa.S^2O^5Na$ ne représentent que des mélanges n'ayant aucune individualité chimique. Ces faits résultent des recherches de de Forcrand (958).

Cependant Evan et Desch (954) sont arrivés à préparer le bisulfite cris-

C. R. **98**-738-1884. — (940) Röhrig. J. prakt. Chem. (2)-**37**-217-1888. — (941) Marignac. An. Min. (5)-**12**-1-1857. — (942) Traube. Z. Kryst. **22**-143-1893. — (943) Buignet. J. Pharm. Ch. (3)-**40**-161 et 357-1861. — (944) Faget. J. Pharm. Ch. (3)-**15**-333-1849. — (945) Bigelow. Z. ph. Chem. **26**-493-1898. — (946) Braune. Chem. Pharm. Centr. Bl. 526-1856. — (947) Hönig et Zatzek. Sitz. Akad. Wien. **88**-521-1883. — (948) Longi et Bonavia. Gazzet Chem. Ital. (1)-**28**-525-1898. — (949) Haber et Braune. Z. Ph. Ch. **35**-81-1990. — (950) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **67**-246-1846; **94**-507-1855. — (951) Muspratt. An. Ch. Pharm. Liebig **50**-266-1844. — (952) Traube. Z. Kryst. **22**-143-1893. — (954) Evan et Desch. Chem. N. **71**-248-1895.

[V. THOMAS.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

tallisé avec 6 molécules d'eau, en soumettant à un refroidissement très énergique, une solution aqueuse de soude saturée d'anhydride sulfureux. Les cristaux, abandonnés à eux-mêmes, se liquéfient rapidement en donnant une masse demi-pâteuse dans laquelle apparaissent de petits cristaux de pyrosulfite $S^2O^5Na^2$. Ce corps très instable se décompose, même en vase clos, en pyrosulfite $S^2O^5Na^2$ stable.

PYROSULFITE DE SODIUM $S^2O^5Na^2$ (métasulfite)

Ce sel se forme chaque fois qu'on traite par un excès de gaz sulfureux le carbonate de soude cristallisé ou en solution dans l'eau ou l'alcool ([955 à 958]). Il se dépose dès que l'on cherche à faire cristalliser à température ordinaire les solutions ainsi obtenues. ([958 a et 959 a]).

Propriétés. — Gros *prismes inaltérables* à l'air ou ne s'oxydant que très lentement avec formation de sulfate de soude. Chauffés rapidement, ils se décomposent en soufre, anhydride sulfureux et sulfate (De Forcrand). Par une élévation lente de température vers 80°, ils perdent de l'anhydride sulfureux (Schulz-Sellack). La solution saturée, chauffée en tube scellé à 150°, se décompose avec formation de sulfate et dépôt de soufre (Barbaglia et Gucci)([959]).

Au contact de l'air, et sous l'action d'un courant d'acide carbonique, la solution aqueuse perd du gaz sulfureux (Gernez) ([960]). L'iode, en solution dans l'iodure de potassium, ne fournit pas de dithionate, comme l'ont signalé Sokolow et Malcewsky ([961]) et Otto ([962]), mais du bisulfate et de l'iodure (Bourgeois et Spring) ([963 et 963 a, 964 a, 965 a]). Par ébullition avec du soufre, le sel se dédouble en hyposulfite et trithionate qui se décompose à son tour en sulfate et acide sulfureux (Paget) ([964]).

Modifications isomériques. — Le métasulfite, fraîchement préparé [α], conservé dans une atmosphère d'azote, subit une transformation isomérique [β] signalée par Hartog ([965]). Cette transformation s'effectue aussi bien sur le sel solide que sur le sel dissous. Elle dégage $+ 2^{Cal},74$. La modification α représente vraisemblablement un produit condensé tel que $S^4O^{10}Na^4$. La conductibilité des solutions a été étudiée par Walden ([966]). Chaleur de formation $+ 347.400^{Cal}$ et chaleur de dissolution $- 5200^{Cal}$ (de Forcrand).

Dithionate de sodium $S^2O^6H^2$, nH^2O. — Ce sel prend naissance dans les mêmes conditions que le sel de potassium. On peut l'obtenir faci-

— ([955]) Schulz-Sellack. J. prakt. Ch. (2)-**2**-459-1870. — ([956]) Endemann. An. Ch. Pharm. Liebig **140**-337-1865. — ([957]) Carey-Hunter. Brevet Ber. Chem. Gesell. **17**-53-18841. — ([958]) De Forcrand. An. Ch. Ph. (6)-**3**-242-1884. — ([958 a]) Fourcroy et Vauquelin. An. Ch. Ph. **24**-264-1797. — ([959]) Barbaglia et Gucci. Ber. Chem. Gesell. **13**-2525-1880. — ([959 a]) Maumené. B. Soc. Chim. (3)-**15**-359-1896. — ([960]) Gernez. C. R. **64**-606-1867. — ([961]) Sokolow et Malsouwky. J. Soc. Chim. russe **13**-169-1881. — ([962]) Otto. Arch. der Pharm. **229**-171-1891; **230**-1-1892. — ([963]) Bourgeois et Spring. B. Soc. Ch. (3)-**6**-920-1891. — ([963 a]) Colefax. J. Chem. Soc. **61**-176-1892. — ([964]) Faget. J. Pharm. Ch. (3)-**15**-333-1849. — ([964 a]) Pean de Saint-Gilles. An. Ch. Ph. (3)-**55**-374-1859. — ([965]) Hartog. C. R. **109**-436-1889. — ([965 a]) Fordos et Gélis. J. Pharm. Ch. (3)-**36**-113-1859. — ([966]) Walden. Z. ph. Chem. **1**-548-1887. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

lement, par double décomposition, entre les dithionates de baryte ou de manganèse et le carbonate de soude. D'après Bunte (967), ce sel prend encore naissance par l'action de la chaleur (100°) sur l'éthylhyposulfite de soude.

L'hydrate $S^2O^6Na^2.2H^2O$ est en cristaux orthorhombiques (Baker) (969) solubles dans 2,1 parties d'eau à 16°, dans 1,1 d'eau bouillante (Heeren) (971), insolubles dans l'alcool. L'acide chlorhydrique le précipite sans altération de la solution aqueuse. D = 2,175. 2,189 (Topsoë) (970).

L'hydrate $S^2O^6Na^2.6H^2O$ a été obtenu par Kraut (972) en ajoutant de l'acide sulfureux à la solution du sel précédent et évaporant vers + 5°. Gros cristaux semblables à ceux du phosphate de soude. Chauffé légèrement le sel perd $4H^2O$.

Par réduction au moyen de l'amalgame de sodium, les dissolutions de dithionate sont transformées en sulfite (Spring) (972 *bis*).

Trithionate de sodium $S^3O^6H^2$, $3H^2O$. — Ce sel ne prend pas naissance, comme l'a mentionné Rathke (973), en traitant le trithionate de potasse par le bitartrate de soude : le produit obtenu consiste, d'après Kessler (974), en un mélange de sulfate et d'hyposulfite. La réaction de l'iode sur une solution équi-moléculaire de sulfite et d'hyposulfite ne donne pas non plus de trithionate, ou si le sel prend naissance il résulte d'une action secondaire entre le tétrathionate formé et le sulfite non encore oxydé (975 *a* et 976).

D'après Spring, la solution d'hyposulfite double de mercure et de sodium se décompose à l'ébullition avec séparation de sulfure de mercure, en même temps qu'il se forme du trithionate qui reste en solution $(S^2O^3)^2HgNa^2 = S^3O^6Na^2 + HgS$ (975).

D'après Villiers (977), on l'obtient facilement, en même temps que le tétrathionate en faisant réagir l'acide sulfureux sur la solution d'hyposulfite de soude. Le tétrathionate se dépose d'abord, on obtient ensuite de petits cristaux déliés de *trithionate* $S^3O^6H^2.3H^2O$. Prismes orthorhombiques, dont la solution se dédouble à chaud, sous l'influence des alcalis en sulfite et hyposulfite. Cette solution n'est pas attaquée par l'acide sulfureux. Elle réduit les solutions de sulfate de cuivre avec précipitation de sulfure (Villiers). (978).

Tétrathionate de sodium $S^4O^6Na^2$, nH^2O. — Ce sel, découvert par Fordos et Gélis (979) dans l'action de l'iode sur l'hyposulfite de soude, se forme d'une façon générale lorsque l'on remplace l'iode par d'autres agents d'oxydations peu énergiques tels que le chlorure cuivrique (Kess-

967) Bunte. Ber. Chem. Gesell. **7**-646-1874. — (968) Thomsen. Thermoch. Untersuch. Leipzig 1882. — (969) Baker. Chem. N. **36**-203-1877. — (970) Topsoë. Ar. Sc. Ph. Nat. **45**-225-1875. — (971) Heeren. An. Ph. Ch. Pogg. **7**-76-1826. — (972) Kraut. An. Ch. Pharm. Liebig **118**-95-1861. — (972 *bis*) Spring. Ber. Chem. Gesell. **7**-1157-1874. — (973) Rathke. J. prakt. Chem. **95**-15-1865. — (974) Kessler. An. Ph. Chem. Pogg. **74**-249-1849. — (975) Spring. Ber. Chem. Gesell. **7**-1157-1874. — (975 *a*) Spring. Chem. N. **65**-247-1892. — (976) Colefax. Chem. N. **65**-47-1892; Chem. Soc. **61**-1083-1892. — (977) Villiers. C. R. **106**-851 et 1354-1888; **108**-402-1889. — (978) Berthelot. An. Ch. Ph. (6)-**17**-456-1889. — (979) Fordos et Gélis. C. R. **15**-920-1842. — (980) Kessler. An. Ph. Chem. Pogg. **74**-249-1849. — (981) Sonstadt.

[*V. THOMAS.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ler) ([980]), l'iodate de potasse (en présence des acides chlorhydrique, citrique, tartrique) ([981, 981 a]), le chlorure ferrique (Fordos et Gélis). Il prend encore naissance par l'action de l'acide sulfureux sur l'hyposulfite (Villiers). Par contre, on ne saurait l'obtenir ni par double décomposition entre le tétrathionate de plomb et le carbonate de soude, ni par neutralisation de l'acide par l'alcali carbonaté; par concentration de la liqueur, on n'obtient dans ce cas que ses produits de décomposition : de l'hyposulfite, du soufre et de l'acide sulfureux (Kessler).

L'hydrate $S^4O^6Na^2.2H^2O$ s'obtient par cristallisation des solutions dans les conditions ordinaires. Cristaux blancs orthorhombiques, donnant une solution neutre; le sel est inaltérable à l'air. PF. 125° avec décomposition. La solution aqueuse se décompose lentement à froid, plus rapidement à chaud avec formation de trithionate et d'acide sulfureux. Les oxydants le transforment en sulfate ([981 b]). Il décompose les solutions de bichlorure de mercure avec dépôt de soufre, mais la solution de sulfate de cuivre reste longtemps inaltérée, même à l'ébullition. Les acides minéraux, même concentrés, paraissent mettre l'acide en liberté sans décomposition; toutefois avec l'acide azotique, à partir d'une certaine concentration, l'oxydation se produit brusquement et d'une manière explosive avec formation de soufre et dégagement de vapeurs nitreuses (Villiers). Un excès d'alcali donne de l'hyposulfite et du sulfite; la décomposition est lente et incomplète (Berthelot) ([982]). La réduction ($HCl + Al$) du tétrathionate donne de l'hydrogène sulfuré et du chlorure de sodium ([982 a]).

L'hydrate $S^4O^6Na^2.4H^2O$ a été obtenu en faisant cristalliser les solutions à basse température. Cristaux mamelonnés, tendres, d'apparence cireuse moins stables que l'hydrate précédent (Villiers).

La chaleur de formation du tétrathionate de sodium est de 575,800^{Cal} (de Forcrand) ([968 et 978]).

Sulfates de sodium. — Le sulfate de sodium est extrêmement répandu dans la nature. La *thénardite* consiste en sulfate de soude anhydre renfermant très peu d'impuretés, la *glaubérite* en un sulfate double de sodium et de chaux, la *blœdite* en un sulfate double de sodium et de magnésie hydraté $SO^4Mg.SO^4Na^2.4H^2O$. Le sulfate hydraté se rencontre en beaux cristaux dans les couches à kaïnite des gisements salifères de Kalusz ([984]). Le natron d'Égypte ([985]), les guanos du Pérou en renferment toujours des quantités assez notables. On le rencontre aussi dans la boronatrocalcite ([985–986]), les nitrates de soude de l'Amérique du Sud ([986 a]), dans certaines efflorescences murales ([987]). A l'état dissous, on le rencontre, en petite quantité, dans l'eau de mer. Certains lacs, par

Chem. N. **26**-98-1872. — ([981 a]) Riegler. Bul. Soc. Sciinte (Jassy). **6**-37-1897. — ([981 b]) Jörgensen. Z. Anorg. Ch. **19**-48-1897. — ([982]) Berthelot. An. Ch. Ph. (6)-**17**-455 et 471-1889. — ([982 a]) Feld. J. Soc. Chem. Ind. **21**-372-1898. — ([985]) Popp. An. Ch. Pharm. Liebig. **155**-348-1870. — ([984]) Zaloziecki. Monats. f. Ch. **13**-504-1892. — ([985]) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **97**-303-1856. — ([986]) Haw. Am. J. Sc. (2)-**24**-232-1857. — ([986 a]) L'olivier. An. Ch. Ph. (5)-**7**-289-1876. — ([987]) Van Erp. Rec. Pays-Bas **17**-296-1897. — ([988]) Pemperton et

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

contre, en renfermant de grandes quantités. Les efflorescences que produisent quelques torrents des Cordillères, consistent en sulfate plus ou moins hydraté, presque complètement exempt de matières étrangères [988 à 990].

Le sulfate de soude a été signalé pour la première fois, sous forme de décahydrate $SO^4Na^2.10H^2O$, par Glauber en 1658 [991].

On connaît le sel anhydre, plusieurs hydrates dont deux sont importants [hydrates à 7 et à $10H^2O$] et plusieurs sels acides.

SULFATE DE SODIUM $SO^4Na^2 = 142,16$ (S : 22,55 ; O : 45,02 ; Na : 32,43)

C'est un produit important de la grande industrie chimique.

Préparation. — Le sulfate anhydre s'obtient facilement par déshydratation du sel de Glauber à une température supérieure à 33° [992–995]. La déshydratation se produit *même en solution* : une solution saturée, chauffée vers 40°, laisse déposer le sel anhydre. En présence d'alcali, la séparation du sulfate anhydre se fait même à la température ordinaire (Schulz-Sellack).

Propriétés physiques. — Le sulfate cristallise de ses solutions en octaèdres orthorhombiques semblables à ceux de la thénardite (Mitscherlich) [994]. Pourmarède l'a obtenu en prismes à quatre pans très courts terminés par des pyramides régulières à quatre faces, isomorphes du sulfate de potassium [995].

PF. [996 à 1005] 884° (Ramsay et Eumerfopoulos). Au rouge blanc, le sulfate de soude est déjà volatil: il entre en ébullition à la température de fusion du fer (Boussingault) [1004]. D'après Unger [1005], lorsqu'on le chauffe vers 1100° dans un four à gaz, il subit un commencement de réduction. En représentant par 1 la volatilité du chlorure de sodium, celle du sulfate est de 0,066 (Bunsen) [1006], 0,1 (Norton et Roth) [1007]. Densité moyenne du sulfate artificiel : 2,655 [1008 à 1015, 1008 *a*]. La densité au point de fusion est 2,104 (Quincke). Chaleur spécifique : 0,2295

Tucker. Chem. Centr. Bl. (1)-626-1893. — [989] Attfield. J. Chem. Soc. Ind. **14**-3-1895. — [990] Schickendantz. An. Ch. Pharm. Liebig **155**-359-1870. — [991] Glauber. De natura salium 1658. — [992] Péchiney. Ber. Chem. Gesell. **11**-1701-1878. — [993] Schulz-Sellack. J. prakt. Chem. **110**-459-1870. — [994] Mitscherlich. An. Ch. Ph. (2)-**38**-56-1828. — [995] Pourmarède. J. Pharm. Ch. (2)-**25**-555-1859. — [996] Carnelley. J. Chem. Soc. **29**-489-1876 ; **33**-273-1878. — [997] Riddle et Meyer. Ber. Chem. Gesell. **26**-2443 et 3100-1893. — [998] Meyer, Riddle et Lamb. Ber. Chem. Gesell. **27**-3129-1894. — [999] Le Chatelier. C. R. **118**-350-711 et 802-1894 ; **123**-746-1896. — [1000] Ramsay et Eumorfopoulos. Ph. Mag. (5)-**41**-360-1902. — [1001] Mac Crae. An. Ph. Chem. Wiedm **55**-95-1895. — [1002] Heycock et Deville. J. Chem. Soc. **67**-1025-1895. — [1003] Braun. An. Ph. Chem, **154**-161-1875. — [1004] Boussingault. An. Ph. Ch. (4)-**12**-419-1867. — [1005] Unger. An. Chem. Pharm. Liebig **63**-263-1847. — [1006] Bunsen. An. Ch. Pharm. Liebig. **138**-257-1866. — [1007] Norton et Roth. J. Am. Chem. Soc. **19**-155-1897. — [1008] Favre et Valson. C. R. **77**-579-1863. — [1008 *a*] Krickmeyer. Z. ph. Ch. **21**-53-1896. — [1009] Fittol. An. Ch. Ph. (3)-**21**-415-1847. — [1010] Karsten. J. Chem. Ph. Schweig **65**-419-1832. — [1011] Quincke. An. Ph. Chem. Pogg. **138**-141-1869. — [1012] Schrœder. An. Ph. Chem. Pogg. **106**-245-1859. — [1013] Voyez aussi Clark. A

[*V. THOMAS.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

(Schiller) ([1014]), 0,23115 (Regnault) ([1015]), 0,227 (Kopp) ([1016]). Constante de capillarité du sel fondu : $18^{mg},55$ (Quincke). Conductibilité spécifique du sel fondu 3680.10^{-8} (Braun) ([1005]).

Au contact de l'air, le sulfate anhydre est légèrement déliquescent. ([1016 a]). Au contact de l'eau froide, il se dissout facilement avec absorption de chaleur en passant à l'état d'hydrate ([1017 a, 1018 a]).

La solubilité du sel anhydre a été étudiée par Löwel ([1017]).

Le sulfate de soude est insoluble dans l'ammoniac ([1018]) et l'anhydride carbonique liquides ([1019]).

Propriétés chimiques. — Le sulfate de sodium est réduit par l'hydrogène au-dessous de 500° avec formation d'eau, de soude, de sulfure et d'hydrogène sulfuré (Berthelot) ([1019]). Il est réduit par le bore au rouge sombre (Moissan). L'acide chlorhydrique serait sans action, d'après Kane ([1020]). Toutefois, d'après Boussingault ([1021]), au rouge cerise, il y a formation de sel marin et mise en liberté d'acide sulfurique [Hensgen ([1021 a])]. Chauffé avec du charbon, le sulfate est réduit avec formation de produits variables suivant la température ([1022 à 1025]). D'après Berthelot, cette réduction n'aurait même lieu que grâce à la présence de petites quantités d'oxyde de carbone. La réduction par ce dernier gaz ne se produit qu'à température élevée (Stammer) ([1026]). Elle commence à la température de fusion du verre, d'après Berthelot : il y a formation de sulfure de sodium et d'acide carbonique. En effectuant la réduction en présence de phosphate tricalcique ou de fluorure de calcium, il y a production de fluorure et de phosphate alcalins (Jean) ([1027]); en présence d'oxyde de fer, on obtient un sulfure double (Stromeyer).

Le sulfate de soude absorbe l'ammoniac sous pression (Weyl) ([1028]). L'anhydride sulfurique ne réagit qu'au-dessus de 150° (Weber) ([1029]) : la transformation en pyrosulfate ne dépasse jamais 85 pour 100 (Schulze) ([1030]).

Chauffé avec du chlorure d'ammonium, le sulfate de soude ne se transforme pas en chlorure de sodium comme l'avait mentionné Rose ([1031 et 1032]). Le carbonate de chaux est sans action même au rouge (Scheurer-Kestner) ([1033]). L'alumine, en présence de vapeur d'eau et mieux encore

Table of specific gravity. — ([1014]) Schüller. An. Ph. Chem. Pogg. **136**-70 et 255-1869. — ([1015]) Regnault. An. Ch. Ph. (3)-**1**-129-1841. — ([1016]) Kopp. An. Ch. Pharm. Liebig supplément **3**-289-1865. — ([1016 a]) Cross. Chem. N. **44**-209-1881 ; **49**-220-1884. — ([1017]) Löwell. An. Ch. Ph. (3)-**49**-52-1857. — ([1017 a]) Löwell. C. R. **79**-167-1874. — ([1018]) Franklin et Kraus. Am. Chem. J. **20**-829-1898. — ([1018 a]) Berthelot. C. R. **78**-1722-1874. — ([1019]) Cailletet. C. R. **75**-1271-1872. — ([1019 a]) Berthelot. An. Ch. Ph. (6)-**21**-397-1890. — ([1020]) Kane. Ph. Mag. (3)-**8**-353-1836. — ([1021]) Boussingault. C. R. **78**-593-1874. — ([1021 a]) Hensgen. Ber. Chem. Gesell. **9**-1671-1876. — ([1022]) Unger. An. Chem. Pharm. Liebig **63**-240-1847. — ([1023]) Scheurer-Kestner. An. Ch. Ph. (4)-**1**-412-1864. — ([1024]) Mac Tear. Ber. Chem. Gesell. **11**-1696-1873. — ([1025]) Stromeyer. An. Chem. Pharm. Liebig **107**-372-1858. — ([1026]) Stammer. An. Ph. Chem. Pogg. **82**-136-1851). — ([1027]) Jean. C. R. **66**-801 et 918-1868. — ([1028]) Weyl. An. Ph. Chem. Pogg. **123**-350-1864. — ([1029]) Weber. Ber. Chem. Gesell. **17**-2497-1884. — ([1030]) Potilizin. Ber. Chem. Gesell. **17**-205-1884. — ([1031]) Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **85**-443-552-1852. — ([1032]) Nicholson. Chem. N. **26**-147-1872. — ([1033]) D'Heu-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

en présence de charbon, donne de l'anhydride sulfureux et un aluminate alcalin. La silice, en présence de charbon, fournit, au rouge, un verre soluble. Chauffé avec de l'oxyde de fer, il donne de l'anhydride sulfureux en même temps que se forme du ferrite alcalin. En reprenant la masse par l'eau, il se dépose de l'oxyde de fer tandis que la soude caustique passe en solution. Le fer donne du sulfure de fer et de la soude; le zinc se comporte comme il le fait avec le sulfate de potasse (D'Heureuse, Berthier) ([1033 et 1034]).

Modifications isomériques. — Le sulfate de soude anhydre existe sous plusieurs modifications ([1035]). De Coppet ([1036]) considère comme des variétés différentes les sulfates anhydres provenant de la déshydratation des hydrates à 10 et à 7 H^2O, suivant que la dessiccation a été effectuée au-dessus ou au-dessous de 33°. Les sels anhydres, obtenus à basse température, seraient caractérisés par la facilité qu'ils possèdent de faire cesser la sursaturation des solutions du sulfate en y déterminant la formation respective d'hydrates à 10 et à 7 H^2O. Gernez a objecté, il est vrai à ces conclusions, que tous les phénomènes observés pouvaient s'expliquer aisément en admettant, au-dessous de 33°, une déshydratation incomplète des hydrates. Toutefois, l'existence de variétés isomériques est très vraisemblable et paraît seule pouvoir expliquer certains faits décrits plus récemment. De Coppet a montré entre autres que le sulfate anhydre, même à des températures où il ne saurait s'hydrater, s'échauffe fortement au contact de l'eau. Pickering ([1037]) a observé également pour la chaleur de dissolution du sulfate anhydre des nombres extrêmement variables, confirmant ainsi dans leur ensemble les travaux de Berthelot et Ilosway ([1038]). C'est ainsi que le sel, préparé au-dessous de 150°, se dissout avec un dégagement de chaleur de + 57 Cal. (sel α), tandis que le sel obtenu à plus haute température dégage 760 Cal. (sel β).

D'après Wyrouboff ([1039]), le sulfate anhydre serait tétramorphe. La forme α stable correspond à la thénardite et cristallise au-dessus de 33°. La forme β, vraisemblablement clinorhombique, se produit lorsqu'on chauffe la précédente vers 180° ou lorsqu'on laisse la forme suivante au contact de l'air pendant quelques instants. La forme γ, assez stable à l'air, se produit par refroidissement du sulfate fondu : elle est orthorhombique, extrêmement peu biréfringente. Enfin la forme δ est hexagonale et ne peut exister qu'au-dessus de 500°. A 25° le sel α se combinerait immédiatement à l'eau, tandis que le corps β s'y conserverait sans s'hydrater. Toutefois, ce dernier se transforme, en solution, lentement en sel α qui s'hydrate ensuite. Dans les solutions fraîches du sel α, l'alcool précipite du sel décahydraté; des solutions fraîches du sel β l'alcool précipite le sel anhydre ([1039 a]).

REUSE. An. Ph. Chem. Pogg. **75**-266-1848. — ([1034]) BERTHIER. Traité des essais par la voie sèche **1**-395. — ([1035]) VIOLETTE. C. R. **60**-831-1865. — ([1036]) DE COPPET. C. R. **73**-1324-1871; **78**194-498-1874; **79**-167-1874. — ([1037]) PICKERING. J. Chem. Soc. **45**-686-1884. —

[*V. THOMAS.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

SULFATE DE SODIUM HYDRATÉ $SO^4Na^2 + 7H^2O$

Préparation. — Cet hydrate a été signalé par Faraday [1040]. C'est l'hydrate qui se forme *lorsqu'on laisse refroidir une dissolution saturée de sulfate de soude ordinaire, à l'abri du contact de l'air.* D'une dissolution sursaturée de sulfate, l'alcool précipite aussi après quelque temps, d'après Schiff, du sel à $7H^2O$ [1041]. Löwel [1042] a basé sur cette observation un procédé pratique de préparation de cet hydrate qui consiste à déshydrater une solution chaude et concentrée de sulfate de soude par de l'alcool chaud.

Propriétés. — Cristaux dérivant d'un prisme rhomboïdal droit ou d'un prisme à base carrée [Faraday, Marignac [1043], De Coppet) [1044]] qui, au contact de l'air, se transforment rapidement en sel à $10H^2O$. En l'absence de tout germe de sulfate à $10H^2O$, les cristaux se conservent presque sans altération, même sur le chlorure de calcium (Löwel) [1045]. La tension de vapeur de cet hydrate est de $10^{mm},5$ à 20^0, inférieure à celle du sel $SO^4Na^2.10H^2O$ (Lescœur) [1046]. Le sel subit la fusion aqueuse à 27^0, en se transformant en sel anhydre.

Löwel a déterminé la solubilité de l'hydrate $SO^4Na^2.7H^2O$.

Même en solution aqueuse, le sel subit, à une température voisine de 27^0, une déshydratation : cette déshydratation est très rapide vers 32^0. Comme le sel anhydre est beaucoup plus soluble que le sel hydraté, lorsqu'on refroidit une solution chaude et saturée de sulfate de soude, il ne peut pas se déposer de sel anhydre dont la solubilité augmente au fur et à mesure que la température s'abaisse. La liqueur ne cristallise que, lorsque la transformation du sel anhydre en sel à $7H^2O$, se produit. Cette cristallisation spontanée, que Violette [1035] et Baumhauer [1047] considèrent comme se produisant inévitablement à -8^0, se fait, en réalité, dans des conditions essentiellement variables. Il semble même qu'il n'y ait, comme le croyait Löwel, aucune relation entre la température de cristallisation spontanée et la concentration. De Coppet a observé la cristallisation, *avec la même solution*, à des températures oscillant entre $+6^0$ et $-13^0,3$ [1048].

SULFATE DE SOUDE HYDRATÉ $SO^4Na^2.10H^2O$ (Sel de Glauber).

Le sel de Glauber constitue le sulfate de soude cristallisé du commerce.

[1038] Berthelot et Ilosway. An. Ch. Ph. (5)-**29**-295-1883. — [1039] Wyrouboff. B. Soc. Min. **13**-277-1890; B. Soc. Chim. (3)-**25**-109-1901. — [1039 *a*] Hantzich. Z. ph. Ch. **42**-202-1902. — [1040] Faraday. An. Ph. Chem. Pogg. **6**-82-1826. — [1041] Schiff. An. Chem. Pharm. Liebig **106**-111-1858. — [1042] Löwell. An. Ch. Ph. (3)-**33**-334-1851. — [1043] Marignac. An. Min. (5)-**12**-1-1857. — [1044] De Coppet. B. Soc. Chim. (2)-**17**-146-1872. — [1045] Löwell. An. Ch. Ph. (3)-**49**-52-1857. — [1046] Lescœur. An. Ch. Ph. (6)-**21**-528-1890. — [1047] Baumhauer. J. prakt. Chem. **104**-449-1868. — [1048] De Coppet. Bulletin de la Société Vaudoise des

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Préparation. — Nous nous bornerons ici à mentionner les réactions les plus importantes qui donnent naissance au sulfate de soude.

1° Action de l'acide sulfurique sur le sel marin (*Préparation industrielle de l'acide chlorhydrique*). — 2° Action de l'acide sulfurique sur l'azotate de soude (*Préparation industrielle de l'acide azotique*). — 3° Action du sulfate d'ammoniaque sur le sel marin (*Préparation industrielle du sel ammoniac*). — 4° Action d'un mélange d'anhydride sulfureux, d'oxygène et de vapeur d'eau sur le sel marin a une température comprise entre 400°-450° (Hargreave et Robinson, Krutwig et Dernoncourt) ([1049-1050]).

Signalons encore l'action du sulfate de magnésie sur le sel marin ou l'azotate de soude (Ramon de Luna) ([1051]); l'action de l'anhydride carbonique sur un mélange approprié de chlorure de sodium, de plâtre et de magnésie (Anthon) ([1052]); l'action du gypse sur la cryolithe (Baur) ([1054]); la décomposition du sulfate de fer par le chlorure de sodium, ou le grillage des pyrites en présence du sel marin ([1055]).

Rappelons enfin que le sulfate résulte de l'oxydation des produits renfermant du soufre tels que sulfure, sulfhydrate, hyposulfite, sulfite et thionates de sodium, qu'il peut être obtenu aussi par voie humide, par double décomposition; citons entre autres la double décomposition entre le nitrate de soude et le sulfate d'ammoniaque étudiée récemment par Roca ([1056]), et la double décomposition entre le sulfate de magnésie et le chlorure de sodium, utilisée par Balard dans le traitement des eaux mères des marais salants.

Propriétés physiques. — Gros prismes incolores et striés du système clinorhombique ([1057-1058]). D. ([1057, 1057 *a*, 1058]) (moyenne) : 1,481. Au contact de l'air, les cristaux perdent toute leur eau. Ils fondent vers 33° en se transformant en sel anhydre ([1066 et 1066 *a*]). PF. ([1067 à 1068]) : 32°,48 (Richards). La tension de dissociation du sel hydraté est, à 20°, voisine de 14 mm (Lescœur) ([1069-1069 *a*]). Dans l'air saturé d'humidité, les cristaux effleuris absorbent la vapeur d'eau (Brandes) ([1070]). Au contact de l'eau, le sulfate se dissout facilement; la solubilité passe par un maxi-

Sciences naturelles **37**-455-1901. — ([1049]) Hargreave et Robinson. B. Soc. Enc. (2)-**20**-358-1875. — ([1050]) Krutwig et Dernoncourt. Rec. Pays-Bas **17**-349-1897. — ([1051]) Ramon de Luna. An. Ch. Pharm. Liebig **96**-104-1855. — ([1052]) Anthon. B. Soc. Chim. (2)-**1**-347-1864. — ([1054]) Baur. Chem. Centr. Bl. (2)-776-1890. — ([1055]) Thomas, Delesse et Boucard. C. R. **28**-188-1849. — ([1056]) Roca. B. Soc. Ch. (3)-**19**-132-1898. — ([1057]) De la Provostaye. An. Ch. Ph. (3)-**3**-353-1841. — ([1057 *a*]) Brandeu et Fornhaber. Ar. Apot. **13**-119-1825. — ([1058]) Brooke. Annals of Philosophy **23**-21-1824. — ([1059]) Favre et Valson. C. R. **77**-579-1875. — ([1060]) Stolba. J. prakt. Chem. **97**-505-1866. — ([1061]) Schiff. An. Ch. Pharm. Liebig **108**-335-1858. — ([1062]) Playfair et Joule. J. Chem. Soc. **2**-401-1845. — ([1063]) Fihlol. An. Ch. Ph. (3)-**21**-415-1847. — ([1064]) Michel et Kraft. An. Ch. Ph. (3)-**41**-482-1854. — ([1065]) Clark. A Table of Specific gravity for solids and liquids. — ([1066]) Debray. C. R. **66**-194-1868. — ([1066 *a*]) Meyerhoffer et Saunders. Z. ph. Chem. **27**-367-1898. — ([1067]) Richard. Z. ph. Chem. **26**-690-1898. — ([1068]) Verschaffelt. Z. ph. Chem. **15**-457-1894. — ([1069]) Lescœur. An. Ch. Ph. (6)-**21**-528-1890. — ([1069 *a*]) Müller. Erzbach. Ber. Chem. Gesell. **22**-3181-1889. — ([1070]) Brandes. J. Chem. Ph. Schweig. **51**-420-1827. — ([1071]) Gay-Lussac. An. Ch. Ph. (2)-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

mum au voisinage de 33°, le sel devenant anhydre à une température plus élevée ([1071 à 1076]).

La solubilité du sulfate $SO^4Na^2.10H^2O$ a été étudiée par Löwel.

Les solutions sont caractérisées par la facilité avec laquelle elles restent en sursaturation; la sursaturation cesse parfois simplement par abaissement de température ([1077]), mais, le plus souvent, il est nécessaire d'amorcer la cristallisation en y introduisant une trace d'hydrate à $10H^2O$. Les poussières atmosphériques suffisent le plus souvent à amener la prise en masse de la solution; les cristaux du sel à $7H^2O$ ne font pas cesser la sursaturation, mais le sel anhydre, obtenu à basse température (voy. précédemment) par déshydratation du sel à $10H^2O$, détermine la cristallisation. Il est même probable, comme l'admet De Coppet, que c'est à la présence de ce sel anhydre que les poussières atmosphériques doivent leur activité. Les recherches sur ce sujet sont très étendues ainsi que sur l'état du sulfate de soude en solution ([1078 à 1095 et 1078 *a*]).

La solubilité du sulfate de soude augmente légèrement avec la pression ([1096]). Voyez : pour la densité des solutions ([1069 à 1106]), pour les chaleurs spécifiques des solutions ([1107 à 1112]), pour les indices de réfraction ([1113 à 1115]). Point d'ébullition des solutions saturées ([1116 à 1119 *bis*]) environ 105°.

11-312-1819. — ([1072]) Löwell. An. Ch. Ph. (3)-**49**-52-1857. — ([1073]) Kopp. An. Ch. Pharm. Liebig **34**-260-1840. — ([1073 *a*]) Tilden et Shenstone. Proc. Roy. Soc. **35**-345-1883. — ([1074]) Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **99**-60-1856. — ([1075]) Pauchon. C. R. **97**-1555-1883. — ([1076]) Tilden et Firnhaber. Ar. Apot. **7**-151-1824. — ([1077]) Löwell. B. Soc. Chim. (3)-**25**-388-1901. — ([1078]) Schiff. An. Ch. Pharm. Liebig **106**-111-1858; **111**-68-1859. — ([1078 *bis*]) Parmentier. An. Ch. Ph. (6)-**29**-227-1893. — ([1079]) Violette. C. R. **60**-851-975 et 975-1865. — ([1080]) Gernez. C. R. **60**-853-1865; **61**-71 et 847-1865; **63**-843-1866; **66**-853-1868; **75**-1705-1872; **78**-283-1874. — ([1081]) Tomlinson. Chem. N. **20**-277-1869; **22**-88 et 109-1870; **18**-2-1868. — ([1082]) De Coppet. C. R. **73**-1324-1871; **76**-454-1875. **78**-194-498-1874; B. Soc. Chim. (2)-**17**-146-1872; **21**-561-1874; (3)-**25**-388-1901. — ([1083]) Tomlinson. Chem. N. **21**-52-1870; Liverdsige. **22**-242-253-265-1870; **24**-64-1871. — ([1084]) Löwell. An. Ch. Ph. (3)-**29**-62-1850; **33**-334-1851; **37**-155-179-1853; **49**-52-1857; C. R. **33**-10-1851. — ([1085]) Selmi. C. R. **32**-909-1851; **33**-10-1851; J. Pharm. Ch. (3)-**8**-125-1845. — ([1086]) Goskynsky. C. R. **32**-717-1851; **33**-10-1851; **60**-855-1865. — ([1086 *a*]) Delacharlonny. C. R. **108**-1507-1889. — ([1086 *b*]) Scerbacew. Chem. Centr. Bl. (1)-275-1889. — ([1087]) Thomsen. Ber. Chem. Gesell. **11**-204-1878; **12**-248-1879. — ([1088]) Jeannel. C. R. **16**-642-1865. — ([1089]) Baumhauer. J. prakt. Chem. **104**-449-1868. — ([1090]) Nicol. Ph. Mag. (5)-**19**-455; **20**-295-1885. — ([1091]) Grenfelt. Chem. N. **22**-87-1870. — ([1092]) Lindig. An. Ph. Chem. Pogg. **128**-157-1866. — ([1093]) Lecoq de Boisbaudran. An. Ch. Ph. (4)-**9**-175-1866. — ([1094]) Ziz. J. Chem. Ph. Schweig **15**-166-1815. — ([1095]) Gay-Lussac. An. Ch. Ph. (2)-**11**-303-1819. — ([1095 *a*]) Marie et Marquis. C. R. **134**-684-1905. — ([1096]) Möller. An. Ph. Chem. Pogg. **117**-386-1862. — ([1097]) Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **95**-110-1855; **114**-41-1861. — ([1098]) Brandes et Firnhaber. Ar. Apot. **7**-151-1824. — ([1099]) Pfaff. An. Ch. Pharm. Liebig **99**-224-1856. — ([1100]) Diacon. Mémoires de l'Académie des Sciences et Lettres de Montpellier. **6**-45-1861. — ([1101]) Gerlach. Z. anal. Chem. **8**-287-1869. — ([1102]) Schiff. An. Ch. Pharm. Liebig **108**-326-1858; **110**-67-1859; **109**-325-1859. — ([1103]) Schmidt. An. Ph. Chem. Pogg. **102**-130-1857. — ([1104]) Favre et Valson. C. R. **77**-579-1868. — ([1105]) Michel et Kraft. An. Ch. Ph. (3)-**41**-482-1854. — ([1106]) Mac Grégor. Chem. N. **62**-252-1890. — ([1107]) Marignac. Ar. Sc. ph. nat. (nouvelle série) **39**-273-1870. — ([1108]) Schüller. An. Ph. Chem. Pogg. **136**-255-1869. — ([1109]) Thomsen. An. Ph. Chem. Lieb. **142**-337-1871. — ([1110]) Tammann. Z. ph. Chem. **18**-625-1895. — ([1111]) D'Arcy, J. Chem. Soc. **69**-995-1896. — ([1112]) Nicol. J. Chem. Soc. **51**-389-1887. — ([1113]) Le Blanc et Rohland. Z. ph. Ch. **19**-261-1896. — ([1114]) Kanonnikoff. J. prakt. Chem. **12**-31-521-1885. — ([1115]) Doumer. C. R. **110**-41-1890. — ([1116]) Mulder. Scheikung Verhandel. Rotterdam 1864. — ([1117]) Kremers. An. Ph. Ch. Pogg. **97**-19-1856. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Les principales recherches, relatives au point de congélation des solutions ([1120 à 1122]), sont celles de Rüdorff et de Raoult. L'abaissement diminue pour des concentrations de plus en plus grandes. Abaissement moléculaire (calculé pour SO^4Na^2) : 35,4 (Raoult). Point de congélation de la solution saturée : — 1°,25 (De Coppet). Abaissement de la tension de vapeur des solutions $\delta = 0{,}00236\ f$ Wullner ([1123, 1123 a, 1124]). La *Conductibilité électrique des solutions* a été étudiée par Kohlrausch ([1125 à 1132]). Les autres propriétés des solutions par Schmidt ([1133 à 1133 a]).

La solubilité du sulfate de soude dans l'eau est profondément modifiée par la présence d'autres corps ([1136 à 1139]). L'alcool, par exemple, diminue notablement la solubilité. La solubilité est atténuée aussi en présence d'ammoniaque (Girault) ([1140]), quoique dans ce cas, la solubilité soit encore beaucoup plus considérable qu'avec le sulfate de potasse. Certains sulfates, ceux de magnésie, de cuivre, par exemple, augmentent considérablement la solubilité.

La dissolution de sulfate de soude hydraté s'effectue toujours avec une contraction de volume considérable ([1141–1142]) et un abaissement très notable de température. Cet abaissement est encore fortement accru en substituant à l'eau certains acides, tels que l'acide chlorhydrique. Par simple broyage avec certains sels, comme l'azotate d'ammoniaque, la température peut s'abaisser jusqu'à — 20°. Tous ces phénomènes thermiques sont le résultat de réactions chimiques plus ou moins complexes (déshydratation, double décomposition) ([1143 à 1148]). Chaleur de dissolution : — 18,200^{Cal} ([1149–1151]).

Propriétés chimiques. — Les dissolutions de sulfate de soude sont décomposées par l'acide chlorhydrique : il y a formation de bisulfate et de chlorure; même avec l'acide concentré, la réaction n'est pas

([1118]) Gerlach. Z. anal. Ch. **26**-415-1887. — ([1119 a]) Sakurai. Chem. N. **65**-248-1892. — ([1120]) Rudorf. An. Ph. Chem. Pogg. **116**-55-1862; **122**-537-1864; **145**-620-1872. — ([1121]) Raoult. C. R. **90**-510-1880. — ([1122]) De Coppet. An. Ch. Ph. (4)-**23**-366-1871; **25**-558-1872. — ([1123]) Wüllner. An. Ph. Chem. Pogg. **103**-529-1858. — ([1223 a]) Pauchon. C. R. **89**-752-1879. — ([1124]) Tarugi et Giuseppe Bombardini. Gazzet. Chem. Ital. **30**-40-1900. — ([1125]) Kohlrausch. An. Ph. Chem. Wiedm. **6**-1-145-1879; **26**-161-1885. — ([1126]) Krannhals. Z. ph. Chem. **5**-250-1890. — ([1127]) Vicentini. Atti di Torino **20**-869-(1884-85). — ([1128]) Berggren. An. Ph. Chem. Wiedm. **1**-499-1877. — ([1129]) Klein. An. Ph. Chem. Wiedm. **27**-151-1886. — ([1130]) Trötsch. An. Ph. Chem. Wiedm. **41**-259-1890. — ([1131]) Heim. An. Ph. Chem. Wiedm. **27**-645-1886. — ([1132]) Mac Grégor et Archibald. Ph. Mag. (5)-**45**-151-1898. — ([1133]) Forscheimer. Z. ph. Chem. **34**-20-1900. — ([1133 a]) Schmidt. Monats. Chem. **11**-55-1890. — ([1134]) Perkin. J. Chem. Soc. **63**-57-1893. — ([1134 a]) Schumeister. Chem. Centr. Bl. 369-1879. — ([1135]) Nicol. J. Chem. Soc. **51**-589-1887. — ([1135 a]) Valson. C. R. **74**-105-1872. — ([1136]) Schiff. An. Ch. Pharm. **118**-362-1862. — ([1137]) Pfaff. An. Chem. Pharm. Lieb. **99**-224-1856. — ([1138]) Rüdorff. An. Ph. Chem. Pogg. **148**-455-1873. — ([1138 a]) Kolb. An. Ch. Ph. (4)-**10**-106-1867. — ([1139]) Massol et Maldès. C. R. **133**-287-1901. — ([1140]) Giraud. B. Soc. Chim. (2)-**43**-552-1885. — ([1141]) Lefebvre. C. R. **70**-684-1870. — ([1142]) Selmi. J. Pharm. Ch. (3)-**8**-123-1845. — ([1143]) Thomson. Chem. Pharm. Centr. Bl. 617-1856. — ([1144]) Löwell. C. R. **33**-10-1851; An. Ch. Ph. (3)-**37**-155 et 179-1853. — ([1145]) Hanamann. Pharm. Viertelj. **13**-10-1864. — ([1146]) Rüdorff. An. Ph. Chem. Pogg. **122**-537-1864; Ber. Chem. Gesell. **2**-68-1869. — ([1147]) Ditte. C. R. **90**-1165 et 1282-1880. — ([1148]) Kane. Ph. Mag. (3)-**8**-353-1836. — ([1149]) Thomsen. Thermoch. Untersuch. 1882. — ([1150]) Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**4**-106-127-1875; **14**-445-1878; **29**-305-1883. — ([1151]) Col-

[V. THOMAS.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

complète, mais il s'établit un équilibre entre le chlorure, le sulfate, les acides chlorhydrique et sulfurique (1152, 1152 a, à 1155, 1147-1148, et 1155 a). Avec l'acide gazeux, en opérant par voie sèche, la décomposition est complète : elle prend naissance même à — 17° (1155 b, 1155 c). La solution de sulfate fait la double décomposition avec celle de chlorure et d'azotate de potassium.

Les dissolutions bouillantes de sulfate de soude sont décomposées par addition de lait de chaux avec formation de soude caustique (Scheele) (1157) : cette décomposition, très faible dans les conditions ordinaires, peut atteindre 70,8 pour 100 en opérant sous pression. Avec le carbonate de baryte, la décomposition est limitée (Smith) (1158 a).

Soumise à l'électrolyse, la solutions de sulfate se comporte comme si, dans cette solution, le sulfate y existait à l'état anhydre (Bourgoin) (1158). Arrhenius a repris l'étude de cette question (1158 ter).

Propriétés physiologiques. — Le sulfate de soude entre dans la composition de toutes les eaux purgatives. D'après de Luca (1179), il aurait aussi la propriété de faire disparaître l'opacité totale ou partielle de la cornée.

— $SO^4Na^2.H^2O$. — Cet hydrate est signalé par Thomson (1159). Il se formerait en chauffant, vers 50°, une solution de sulfate de soude. Son existence est contestée par De Coppet (1160).

— $SO^4Na^2 + 2,5$ ou $5\,H^2O$. — Cet hydrate se forme lorsqu'on abandonne au contact de l'air le sulfate acide $(SO^4)^2Na^2H + H^2O$ (Heumann) (1161). La dissolution de ce sulfate acide laisserait également déposer le sulfate neutre à 2,5 ou 5 molécules d'eau de cristallisation (Rose) (1162), sous forme de prismes quadratiques.

Bisulfate de sodium SO^4NaH. — Ce sel, signalé par Graham (1163), se produit par l'action de l'acide sulfurique sur les solutions de sulfate neutre (Berzélius) (1164). D'après Marignac, on l'obtient facilement en évaporant à 50° une solution de sulfate chargée d'un excès d'acide (1165). D'après Volney, ce sel prend naissance en chauffant, à 165°, 10 parties de nitrate de soude avec 11 parties d'acide sulfurique concentré, ou encore, en chauffant à 120°, un mélange d'acide sulfurique et de sel marin (1166).

Cristaux très éclatants dérivés d'un prisme oblique non symétrique et

son. C. R. **134**-1496-1902. — (1152) Soubeyran et Henry. J. Pharm. Ch. **11**-450-1825. — (1152 a) Prescott. Chem. N. **36**-178-1877. — (1155) Bolley. An. Ch. Pharm. Liebig **75**-241-1850. — (1154) Berthelot. Essai de mécanique chimique. Paris 1879 ; C. R. **90**-1191-1880. — (1155) Gladstone. J. Chem. Soc. **15**-502-1862. — (1155 a) Volney. J. Am. Chem. Soc. **23**-489-1901 ; **24**-222-1902. — (1155 b) Hensgen. Ber. Chem. Gesell. **9**-1671-1876. — (1155 c) Colson. C. R. **123**-1296-1896. — (1157) Scheele. Opuscule **2**-176. — (1158) Bourgoin. B. Soc. Chim. (2)-**12**-435-1869. — (1158 a) Smith. Chem. N. **27**-316-1875. — (1158 b) Arrhenius. Z. ph. Ch. **11**-805-1895. — (1159) Thomson. Ber. Chem. Gesell. **11**-2042-1878. — (1160) De Coppet. Ber. Chem. Gesell. **12**-248-1879. — (1161) Heumann. Rep. für Pharm. **84**-356-1844. — (1162) Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **82**-545-1851 ; An. Ch. Pharm. Liebig **80**-255-1851. — (1163) Graham. Ph. Mag. **6**-551-1835. — (1164) Berzélius. Traité de Chimie. — (1165) Marignac. An. Min. (5)**12**-1-1857. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

perdant très rapidement leur éclat à l'air (Marignac). D = 2,742 [1167]. Les cristaux sont solubles dans l'eau avec décomposition, insolubles dans l'ammoniac liquide [1168]. L'alcool le décompose à la façon du sel de potassium.

— $SO^4NaH + H^2O$. — Cet hydrate a été obtenu par Rose en traitant une partie de sel marin par 2 parties d'acide sulfurique et 0,2 parties d'eau; il prend aussi facilement naissance par refroidissement d'une solution de sulfate renfermant un excès d'acide (Marignac). Ce sel est vraisemblablement celui qui a été signalé par Berzélius et par Thomson [1169] qui lui attribuait une molécule et demie d'eau de cristallisation. Cristaux dérivant d'un prisme rhomboïdal oblique, légèrement hygroscopiques. Lorsqu'on cherche à le faire recristalliser, il se dissocie en donnant du sulfate; puis, lorsque la solution est devenue suffisamment acide, il se dépose à son tour.

Chaleur de dissolution du bisulfate anhydre : 760^{Cal} (Berthelot) [1170].

Pyrosulfate de sodium $S^2O^7Na^2$. — Ce sulfate, qui, d'après Dietzenbacher [1171], existe dans l'acide sulfurique de Saxe, s'obtient facilement en chauffant, entre 260° et 320°, le bisulfate anhydre (Baum) [1172]. Il se forme d'après Rosensthiel [1173] en traitant, à chaud, le chlorure de sodium par l'anhydride sulfurique.

Quadrisulfates de sodium $(SO^4)^2Na^3H$ [1174-1175 et 1161-1162]. — Ce sel se forme toujours en faisant cristalliser du bisulfate dans l'eau. La quantité d'eau qu'il est susceptible de retenir est variable. Marignac a obtenu le sel anhydre sous forme de gros cristaux rhomboïdaux. D'autres auteurs y admettent l'existence d'une molécule d'eau.

— $(SO^4)^2NaH^3$ [1176 à 1177]. — Il se forme en traitant entre 200° et 300° le bisulfate par l'acide sulfurique (Brindley). Volney l'a obtenu également en chauffant, à 130°, dix parties d'azotate de soude et onze parties d'acide sulfurique ainsi que dans l'attaque du chlorure de sodium par l'acide sulfurique à 18°. Vers 165°, il réagit sur l'azotate de soude avec formation de bisulfate.

Lescœur a préparé un *hydrate* $(SO^4)^2NaH^3 1,5H^2O$ [1178] en longs prismes enchevêtrés, déliquescents PF. 90°, perdant de l'eau vers 250°.

— $(SO^4)^3Na^4H^2$. — (Thomson) [1169].

— $SO^4Na^2 9H^2O . H^2O^2$. — Une solution de sulfate de soude dans de l'eau oxygénée à 3 pour 100, évaporée à 50° jusqu'à commencement de cristallisation, fournit, par addition d'alcool, des cristaux dérivant du

[1166] Volney. J. Am. Chem. Soc. **23**-489 et 820-1901. — [1167] Playfair et Joule. J. Chem. Soc. **2**-401-1845. — [1168] Franklin et Kraus. Am. Chem. J. **20**-829-1898. — [1169] Thomson. Annals of Philosophy **26**-457-1825. — [1170] Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**4**-74-1875. — [1171] Dietzenbacher. C. R. **61**-126-1865. — [1172] Baum. Brevet allemand. Chem. Centr. Bl. 1420-1887. — [1173] Rosensthiel. C. R. **53**-658-1861. — [1174] Mitscherlich. An. Ph. Chem. Pogg. **39**-198-1836. — [1175] Marignac. An. Min. (5)-**12**-1-1857. — [1176] Brindley. Brevet anglais 17-796, 17 octobre 1891. — [1176 a] Schulz. An. Ph. Chem. Pogg. **133**-157-1868. — [1177] Volney. J. Am. Chem. Soc. **23** et 489-820-1901; **24**-222-1902. — [1178] Lescœur. C. R. **78**-1044-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

sulfate ordinaire par remplacement d'une molécule d'eau par une molécule d'eau oxygénée (Tanatar) (1180).

Hyposulfite de sodium $S^2O^5Na^2 = 158,12$. — Il se forme par dessiccation du sel hydraté, soit par abandon sur l'acide sulfurique, soit sous l'action de la chaleur (Letts) (1182). Si l'on opère la dessiccation dans un courant d'azote, la température peut s'élever jusqu'au voisinage de 400°, température à laquelle la décomposition commence : il y a mise en liberté de soufre (Berthelot) (1183) $D = 2,119$. Chaleur spécifique 0,224 (1184). D'après Mitscherlich, le sel qui se dépose des solutions chaudes est anhydre (1185).

L'oxychlorure de phosphore n'attaque pas l'hyposulfite de sodium, mais le pentachlorure le transforme en sulfate (Kraut) (1186).

HYPOSULFITE DE SODIUM HYDRATÉ $S^2O^5Na^2, 5H^2O$

Ce sel, qui existe dans un grand nombre d'eaux minérales, paraît avoir été signalé pour la première fois par Chaussier en 1799 (1181).

Préparation. — Le procédé classique de préparation consiste à faire bouillir, pendant quelque temps, une solution de sulfite avec de la fleur de soufre. On filtre et on fait recristalliser. On ne peut remplacer le sulfite neutre par le bisulfite, car, dans ce cas, on n'obtient que du sulfate et des traces d'hyposulfite (Faget) (1187). Il faut aussi employer du soufre soluble, sous peine de voir, par refroidissement de la liqueur, se déposer du soufre en même temps que de l'hyposulfite (Bellamy) (1188).

Le sel se prépare (1189 à 1194) par oxydation des sulfures de sodium, par l'oxygène atmosphérique, l'acide sulfureux ou les sulfites, ou par double décomposition.

Propriétés physiques. — Cristaux monocliniques terminés par des pyramides très courtes, déliquescents à l'air humide (1195 à 1197), D (1198 à 1201) 1,667 à 19°,5 (Gerlach). Le sel subit la fusion aqueuse vers 48° (1202 à 1205) PF : 48°,00 (Richards et Churchill). Le sel fondu reste longtemps en surfusion (1206). Chaleur spécifique du sel solide entre

1874. — (1179) De Luca. C. R. **64**-1095-1867. — (1180) Tanatar. Z. anorg. Ch. **28**-255-1901. — (1181) Roscoe et Schorlemmer. Treatese of Chemistry. Londres, 1897. — (1182) Letts. Chem. Soc. **23**-424-1870. — (1183) Berthelot. C. R. **96**-146-1883 ; An. Ch. Ph. (6)-**1**-79-1884. — (1184) Pape. An. Ph. Chem. Pogg. **122**-408-1864. — (1185) Mitscherlich. An. Ph. Chem. Pogg. **12**-140-1828. — (1186) Kraut. An. Chem. Pharm. Liebig **118**-95-1861. — (1187) Faget. J. Pharm. Ch. (3)-**15**-333-1849. — (1188) Bellamy. C. R. **91**-350-1880. — (1189) Lenz. An. Ch. Pharm. Liebig **40**-94-1841. — (1190) Capaun. J. prakt. Chem. **21**-510-1840. — (1191) Anthon. Rep. für Pharm. **17**-20-1846. — (1192) Walchner. An. Ch. Pharm. Liebig **46**-255-1843. — (1193) Fleck. Polyt. J. Dingler **166**-353-1862. — (1194) Legrip. Journal de Chimie médicale (2)-**10**-421-1844. — (1195) Vauquelin. An. Ch. Ph. (2)-**32**-297-1826. — (1196) De la Prorostaye. An. Ch. Ph. (3)-**3**-353-1841. — (1197) De Senarmont. An. Ch. Ph. (3)-**41**-336-1854. — (1198) Gerlach. Chem. Ind. **9**-241. — (1199) Kopp. An. Ch. Pharm. Lieb. **93**-129-1855. — (1200) Schiff. An. Ch. Pharm. Lieb. **113**-183-1860. — (1201) Smith. Am. J. Pharm. **53**-148-1881. — (1202) Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **99**-51-1856. — (1203) Parmentier et Amat. C. R. **98**-735-1884. — (1204) Trentinaglia. Sitz. Akad. Wien. (2)-**72**-6691875. — (1205) Richards et Churchill. Chem. N. **79**-149-1899. — (1205 *a*) Müller-Erzbach. Ber. Chem. Gesell. **22**-3181-1889. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

11° et 44° : 0,447, du sel fondu entre 13° et 98° : 0,569. Chaleur de fusion vers 9° : 8637^{Cal},6 (Trentinaglia); indices de réfraction suivant les trois axes : 1,4886, 1,4079 et 1,4360 (Dufet) ([1207]).

L'hyposulfite de sodium se dissout facilement dans l'eau ([1208 à 1211]).

Les solutions se sursaturent avec une très grande facilité et peuvent contenir à 0° jusqu'à 217 parties de sel (Kremers) ([1212-1213]). La densité des solutions a été étudiée par Schiff ([1214-1215]).

Le pouvoir réfringent des solutions aqueuses a été étudié par Bary ([1216]), la viscosité par Nicol ([1217]).

L'hyposulfite est peu soluble dans l'alcool aqueux, facilement soluble dans l'ammoniac liquide ([1218]). Voyez pour la conductibilité électrique des solutions : ([1219-1220]), pour la conductibilité du sel fondu : ([1221]), pour l'abaissement du point de congélation : ([1222]). La dissolution de l'hyposulfite dans l'eau se fait avec absorption de chaleur et avec une contraction considérable ([1223 à 1225]). Chaleur de formation : + 256,300^{Cal} et chaleur de dissolution : + 1700^{Cal} ([1224 et 1226-1227]).

Propriétés chimiques. — L'hyposulfite, dans la plupart des réactions effectuées à l'abri de l'air et en l'absence des oxydants, se dédouble en soufre et sulfite. Les métaux tels que l'argent, le cuivre, l'étain ([1228]) décomposent ses solutions avec formation de sulfures métalliques et de sulfite de soude. La soude donne de même du sulfite et du sulfure. En présence de nitrite ([1230]), on obtient du sulfite et de l'ammoniaque en même temps que prennent naissance en petite quantité du sulfate et de l'azote (Lunge).

La facilité avec laquelle l'hyposulfite cède du soufre lui permet de précipiter de leurs solutions un grand nombre de métaux à l'état de sulfures. Il a été proposé depuis longtemps par Ilimly, pour remplacer, en analyse, l'hydrogène sulfuré ([1231-1232]). Dans ces conditions, il donne du sulfate de soude et du sulfure métallique.

Les oxydants peu énergiques fournissent du tétrathionate : ainsi réagissent l'iode ([1233]), le chlorure cuivrique ([1234]), l'iodate de potasse en pré-

([1206]) Blümcke. Z. ph. Chem. **20**-586-1896. — ([1207]) Dufet. B. Soc. Min. **10**-214-1887. — ([1208]) Mulder Scheikund. Verhandel. Rotterdam 1864. — ([1209]) Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **99**-51-1856; **94**-87 et 271-1856. — ([1210]) Brüner. C. R. **121**-59-1895. — ([1211]) Parmentier. C. R. **122**-135-1896. — ([1212]) Baumhauer. J. prakt. Chem. **104**-448-1868. — ([1213]) Nicol. Ph. Mag. (5)-**19**-453-1885. — ([1214]) Schiff. An. Ph. Chem. Liebig **113**-187-1860. — ([1215]) Schiff et Monsacchi. Z. ph. Chem. **21**-277-1896. — ([1216]) Bary. C. R. **114**-827-1892. — ([1217]) Nicol. J. Chem. Soc. **51**-589-1887. — ([1218]) Franklin et Kraus. Am. Chem. J. **20**-829-1898. — ([1219]) Faktor. Pharmaceutische Post. **34**-769-1901. — ([1220]) Hollemann. Rec. Pays-Bas. **14**-71-1895. — ([1221]) Küster et Thiel. Z. anorg. Chem. **21**-401-1899. — ([1222]) Raoult. C. R. **98**-510-1884. — ([1223]) Rüdorff. Ber. Chem. Gesell. **2**-68-1869. — ([1224]) Berthelot. An. Ch. Ph. (6)-**17**-436-1889. — ([1225]) Schiff. An. Ch. Pharm. Liebig **113**-349-1860. — ([1226]) Thomsen. Thermoch. Unters. Leipzig 1882. — ([1227]) Berthelot. An. Ch. Ph. (6)-**1**-79-1884; C. R. **96**-146-1883; **108**-971-1889. — ([1228]) Fihlol et Senderens. C. R. **96**-839-1883. — ([1229]) Priwoznik. An. Ch. Pharm. Liebig **164**-46-1872. — ([1230]) Lunge. Ber. Chem. Gesell. **16**-2914-1883. — ([1231]) Knopp. An. Ch. Pharm. Liebig **93**-150-1855. — ([1232]) Laudauer. Ber. Chem. Gesell. **5**-406-1872. — ([1233]) Fordos et Gelis. C. R. **15**-920-1842. — ([1234]) Kessler. An. Ph. Chem. Pogg. **74**-249-1849. —

[V. THOMAS.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

sence d'acide [1235], le chlorure ferrique [1235], l'eau oxygénée [1236], l'acide sélénieux [1237]. La formation de bisulfate par l'action de l'iode sur les solutions d'hyposulfite a été signalée par certains auteurs [1238 à 1240]. L'acide sulfureux donne du trithionate. Les oxydants énergiques fournissent du sulfate. Si, à froid, le permanganate donne un mélange de sulfate et de tétrathionate comme l'a mentionné Dobbin [1241], à chaud, la transformation en sulfate est complète [1242 à 1244]. Le chlore réagit vraisemblablement d'une façon analogue (Fordos et Gelis, Lunge) [1245–1246 1246 a].

L'amalgame transforme les solutions d'hyposulfite en sulfite et en sulfure (Spring) [1247]. L'action des acides sur les solutions d'hyposulfite ont été l'objet de nombreux travaux [1248 à 1254, 1248 a]. On peut admettre, avec Seyewetz et Chicandard, qu'il y a d'abord mise en liberté d'acide hyposulfureux et que cet acide se dédouble ultérieurement suivant les deux équations :

$$SO^2\begin{matrix}OK\\SH\end{matrix} = SO^2 + H^2O + S \quad \text{et} \quad SO^2\begin{matrix}OK\\SH\end{matrix} = SO^2 + O + H^2S$$

Les produits, qu'on peut finalement déceler dans la solution, résultent, par suite, de l'action réciproque des composés primitivement formés.

Le courant électrique décompose les solutions d'hyposulfite [1255 à 1257] en donnant, d'après Faktor, d'une part, du soufre, et de l'hydrogène sulfuré, de l'autre, des tétrathionates et de l'acide sulfureux.

On a signalé deux autres hydrates :

— $S^2O^3Na^2$, $1,5\,H^2O$. — Obtenu par Nicol [1262] en évaporant une solution sursaturée d'hyposulfite. Ses cristaux renferment 15,6 pour 100 d'eau.

— $S^2O^3Na^2$, $3\,H^2O$. — Jochum [1263] a préparé cet hydrate, en traitant une solution sursaturée du sel ordinaire par l'alcool. Il se sépare une couche huileuse qui, par traitement à l'alcool à 98 pour 100, donne des cristaux à $3\,H^2O$ s'altérant rapidement à l'air humide.

Modifications isomériques. — L'hyposulfite peut exister sous une forme isomérique de la précédente et qui paraît avoir été entrevue par Baumhauer [1258]. Parmentier et Amat [1259] l'ont obtenue à l'état de pureté en refroidissant des solutions très concentrées d'hyposulfite en

[1235] Sondstadt. Chem. N. **26**-98-1872. — [1236] Nabl. Ber. Chem. Gesell. **33**-3095 et 3554-1900. — [1237] Norris et Fay. Am. Chem. J. **23**-119-1900. — [1238] Pickering. J. Chem. Soc. **37**-128-1880. — [1239] Colefax. J. Chem. Soc. **61**-176-1892. — [1240] Wright. Chem. N. **21**-103-1870. — [1241] Dobbin. J. Soc. Chem. Ind. **20**-212-1901. — [1242] Hönig et Zatzek. Sitz. Akad. Wien. **88**-521-1883. — [1243] Glaser. Monatsh. Chem. **7**-651-1886. — [1244] Brügelmann. Z. anal. Chem. **23**-24-1884. — [1245] Lunge. Ber. Chem. Gesell. **12**-404-1879. — [1246] Fordos et Gelis. Jahresb. 950-(1847-1848). — [1246 a] Jörgensen. Z. anorg. Ch. **19**-18-1898. — [1247] Spring. Ber. Chem. Gesell. **7**-1160-1874. — [1248] Colefax. J. Chem. Soc. **61**-176-1892. — [1248 a] Aarland. Chem. Centr. Bl. (1)-677-1897. — [1249] Vaubel. Ber. Chem. Gesell. **22**-1686-2703-1889. — [1250] Wortmann. Ber. Chem. Gesell. **22**-2507-1889. — [1251] Mathieu Plessy. C. R. **101**-59-1885. — [1252] Ettingen. Z. ph. Ch. **33**-1-1900. — [1253] Seyewetz et Chicandard. B. Soc. Chim. (3)-**13**-11-1895. — [1254] Landolt. Sitz. preuss Akad. **10**-605-1885. — [1255] Faktor. Pharmaceutische Post **34**-769-1901. — [1256] Durkee. Am. Chem. J. **18**-525-1896. — [1257] Scheurer-Kestner. B. Soc. Chim. (3)-**17**-99-1897. — [1258] Baumhauer, J. prakt. Chem. **104**-449-1868. — [1259] Parmentier et Amat. C. R. **98**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

l'absence de tout germe susceptible de faire cesser la sursaturation. Il se forme ainsi de très fines aiguilles qui, ensemencées dans des solutions sursaturées ordinaires, provoquent le dépôt de cristaux identiques fondant à 32°. Si, dans une liqueur contenant des aiguilles, on introduit une parcelle de cristal ordinaire, la liqueur s'échauffe en même temps que les aiguilles se transforment en sel ordinaire. La même transformation se produit au contact de l'air.

D'après certains auteurs, l'hyposulfite de soude, à l'état de surfusion, constitue une troisième modification isomérique caractérisée par sa solubilité beaucoup plus faible dans l'alcool aqueux ([1260-1261]).

Applications. — L'hyposulfite est employé surtout comme antichlore; il est employé aussi comme solvant d'un certain nombre de sels insolubles dans l'eau et les acides (chlorure, bromure, iodure d'argent, par exemple).

—— $SO^4Na^2.NaF$. — Signalé par Marignac ([1264]), ce sel se dépose des solutions où a cristallisé le fluorure de sodium, lorsqu'on fait usage, pour la préparation de ce dernier sel, d'acide fluorhydrique renfermant de l'acide sulfurique. Lamelles hexagonales pouvant cristalliser, sans décomposition, en solution aqueuse.

—— $4SO^3.NaCl$. — Signalé par Serturner. Malgré le dire de certains auteurs, il semble que ce soit là une combinaison définie. Stahl a retiré un composé analogue des lessives provenant de l'extraction du cuivre ([1265-1266]).

—— $SO^2.NaI$. — Péchard obtient ce composé de couleur orangée par l'action de l'anhydride sulfureux sur l'iodure de potassium sec ([1267]).

—— $SO^3.2NaI.10H^2O$. — L'existence de ce composé signalé par Zinno est contestée par Michaelis et Kœthe ([1268-1269]).

Monoséléniure de sodium Na^2Se. — Il a été signalé par Uelsmann, puis par Jackson. Fabre en a fait une étude plus complète ([1270-1272]). Chaleur de formation $+60{,}900^{Cal}$; chaleur de dissolution $+18{,}600^{Cal}$.

Jackson l'obtenait en chauffant du séléniate avec du charbon; Uelsmann, en saturant de la soude par de l'acide sélénhydrique et évaporant dans un courant d'hydrogène. D'après Fabre, on peut le préparer en déshydratant le sel à $4{,}5H^2O$ dans un courant d'azote. La dessiccation doit être faite très lentement et à une température inférieure à 400°. Il se

755-1884. — ([1260]) Brüner. C. R. **121**-59-1895. — ([1261]) Parmentier. C. R. **122**-155-1896. — ([1262]) Nicol. J. Chem. Soc. **51**-389-1887. — ([1263]) Jochum. Chem. Centr. Bl. 642-1885. — ([1264]) Marignac. An. Min. (5)-**15**-256-1859. — ([1265]) Sertürner. An. Ph. Gilbert **72**-109-1822. — ([1266]) Stahl. Berg. Hütt. Zeit. **49**-541. — ([1267]) Péchard. C. R. **130**-1188-1900. — ([1268]) Zinno. Neues Répert. Pharm. **20**-449-1871. — ([1269]) Michaelis et Kœthe. Ber. Chem. Gesell. **6**-999-1873. — ([1270]) Jackson. Ber. Chem. Gesell. **7**-1277-1874. — ([1271]) Uelsmann. An. Ch. Pharm. Liebig **116**-122-1860. — ([1272]) Fabre. An. Ch. Ph. (6)-

[V. THOMAS.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

forme ainsi une masse fondue rougeâtre, qui devient jaune, puis blanche, à froid.

Hugot l'a préparé à l'état de pureté sous forme d'une masse blanche insoluble dans l'ammoniac liquide, par l'action du sélénium sur le sodammonium en présence d'un excès de métal alcalin [1273].

A l'air le séléniure, comme du reste ses solutions, se décompose rapidement avec mise en liberté de sélénium.

Séléniures de sodium hydraté $Na^2Se.16H^2O$. — On l'a obtenu en saturant une solution étendue de soude caustique (1 p. NaOH + 4 p. eau) par l'hydrogène sélénié et évaporant la solution. Il faut effectuer la préparation dans un courant d'azote pour éviter l'accès de l'air qui décompose immédiatement le produit avec formation de sélénium, de carbonate et de sélénite PF : 40° (Fabre).

— $Na^2Se.9H^2O$. Cristaux qui se déposent par saturation au moyen de l'hydrogène sélénié d'une solution renfermant trois parties de soude et une partie d'eau.

— $Na^2Se.4{,}5H^2O$. Obtenu en traitant une solution concentrée de séléniure par un excès de soude caustique. Fines aiguilles inaltérables dans le vide sec à température ordinaire, plus oxydables encore à l'air que les hydrates précédents (Fabre).

Sélénhydrate de séléniure de sodium. — Ce sel est celui qui existe, d'après les mesures thermochimiques de Favre, dans les solutions très étendues de séléniure.

Tétraséléniure de sodium Na^2Se^4. — Hugot l'obtient en traitant le sodammonium par un excès de sélénium. Masse cristalline brune soluble en violet dans l'eau.

Sélénite de sodium SeO^3Na^2. — Ce sel se dépose par évaporation de ses solutions à 60°, en prismes facilement solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool [1274-1275]. Il se forme encore, en décomposant sous l'action de la chaleur, le sesquisélénite (Muspratt) [1276], ou en chauffant ensemble un mélange de chlorure de sodium et d'acide sélénieux (Cameron et Maccalan) [1277].

Sélénite de sodium hydraté $SeO^3Na^2.5H^2O$. — Il se dépose en petites aiguilles, quelquefois en grands prismes à 4 pans, d'une solution sirupeuse de sélénite (Nilson).

Bisélénite de sodium SeO^3NaH. — Il cristallise de ses solutions avec $2H^2O$. Sous l'action de la chaleur, le sel perd facilement son

10-500-1887; C. R. **102**- 615-1886. — [1273] Hugot. C. R. **129**-299-1899. — [1274] Berzélius. Traité de Chimie. — [1275] Nilson. B. Soc. Chim. (2)-**21**-253-1874; Recherches sur les sels de l'acide arsénieux. Upsal 1865. — [1276] Muspratt. An. Ch. Pharm. Liebig **70**-275-1849. — [1277] Cameron et Maccalan. Chem. N. **59**-258-1889. — [1278] Sacc. An. Ch. Ph.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

eau de cristallisation. A température plus élevée, il se décompose en laissant un résidu de sélénite neutre.

Sélénite acide de sodium $(SeO^2)^3.Na^2O$. — Il peut être obtenu en neutralisant par du carbonate de soude pur une solution assez chargée d'acide sélénieux, évaporant à consistance sirupeuse et laissant dans le vide. Cristaux qui, séchés à 90°, ne renferment pas d'eau; chauffés, ils laissent du sélénite neutre (Sacc) [1278].

—— $(SeO^3)^2NaH^3$. — Muspratt l'a préparé en dissolvant le bisélénite dans une solution d'acide sélénieux et laissant cristalliser. Aiguilles ou grands prismes (Nilson), fusibles en un liquide rouge orangé avec perte d'eau ; le résidu consiste en sélénite avec des traces de séléniate.

Séléniates de sodium [1279 à 1285]. — Le *séléniate neutre* SeO^4Na^2 s'obtient soit par neutralisation de l'acide sélénique par la soude, soit en faisant détoner un mélange de sélénium et de nitrate de soude. Il se dépose de ses solutions aqueuses au-dessus de 40°, en prismes rhombiques isomorphes avec ceux du sulfate anhydre. D : 3,098 (Topsoë), 3,213 (Petterson). Par évaporation des solutions à température ordinaire, on obtient un *hydrate* $SeO^4Na^2.10H^2O$, tout à fait analogue au sulfate correspondant, avec lequel il est, du reste, isomorphe. Il s'effleurit rapidement au contact de l'air. Sa solubilité paraît passer par un maximum au voisinage de 32°. D = 1,584 (Topsoë), 1,603 à 1,621 (Petterson).

La conductibilité des solutions a été étudiée par Walden [1285 *bis*].

Chaleur de formation à l'état dissous + 260,000^{Cal} Metzner.

Sulfoséléniure de sodium $(NaSSe^2, 5H^2O)$. — En faisant bouillir du sélénium avec une solution de sulfhydrate, et précipitant par l'alcool, Messinger [1286] a obtenu des cristaux très hygroscopiques de formule $NaSSe^2 + 5H^2O$.

Les **thiosélénosulfates** et les dérivés de la **série thionique** renfermant du soufre et du sélénium ont été étudiés par Schaffgotsch, Rathke, Norrys et Fay [1287 à 1289].

Tellurures de sodium. — L'existence de tellurure de sodium a été mentionnée par Davy qui l'obtenait comme le sel de potassium correspondant.

Hugot est arrivé à obtenir deux composés définis Na^2Te et Na^2Te^5 en

5)-**21**-119-1847. — [1279] Mitscherlich. An. Ph. Chem. Pogg. **11**-325-1817 ; **12**-137-1828. — [1280] Topsoë. Sels de l'acide sélénique. Copenhague 1870; B. Soc. Chim. (2)-**19**-246-1873. — [1281] Hauer. Sitz. preuss Akad. **39**-299-1860. — [1282] Funk. Ber. Chem. Gesell. **33**-3696-1900. — [1283] Pettersonn et Ekmann. Ber. Chem. Gesell. **9**-1210 et 1559-1876. — [1284] Pettersonn. Ber. Chem. Gesell. **7**-477-1874. — [1285] Metzner. C. R. **123**-998-1896. — [1285 *a*] Walden. Z. ph. Ch. **2**-49-1888. — [1286] Messinger. Ber. Chem. Gesell. **30**-805-1897. — [1287] Schaffgotsch. An. Ph. Chem. Pogg. **90**-66-1853. — [1288] Rathke. J. prakt. Chem. **95**-1-1865 ; **97**-56-1866. — [1289] Norris et Fay. Am. Chem. J. **23**-119-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

faisant réagir le tellure sur le sodammonium. Le monotellurure est une masse blanche amorphe, insoluble dans l'ammoniac liquide, soluble dans l'eau; le tellurure Na^2Te^5 est une matière cristalline d'un brun foncé [1290].

— NaF, TeF^4; NaI, TeI^4. — Ces composés ont été décrits par Berzélius [1291].

Tellurites de sodium. — Berzélius a étudié les composés : TeO^3Na^2 $Te^2O^5Na^2$ et $(TeO^3)NaH^5 + H^2O$. Le sel neutre est lentement, mais totalement soluble dans l'eau. Le sel $(TeO^3)^2NaH^5 + H^2O$ est en petites tables hexagonales ou en petites houppes à éclat de perle.

Gutbier [1292] a obtenu aussi le sel neutre par décomposition du tellurate neutre sous l'action de la chaleur. La solution aqueuse de ce sel, additionnée de chlorure ou d'azotate d'ammonium, laisse déposer de l'acide tellureux (Whitehead) [1293].

Tellurates de sodium. — Les premières données sur ces sels sont dues à Berzélius. Dans ces dernières années, d'autres composés ont été décrits par différents auteurs au cours de leurs recherches sur l'acide tellurique.

Le *sel anhydre* signalé par Berzélius n'existerait pas, d'après les travaux récents (Gutbier, Funk) [1294].

— $TeO^4Na^2.2H^2O$. $[TeO^6Na^2H^2 + H^2O]$. — Ce sel se forme par mélange de solutions chaudes et concentrées d'acide tellurique et de soude. Tables hexagonales à peine solubles dans l'eau chaude. Une partie de ce sel exige, à 18°, 130 parties et, à 100°, 50 parties d'eau pour se dissoudre (Mylius) [1295].

— $TeO^4Na.4H^2O$. — Sel obtenu par Mylius, en saturant, par le carbonate de soude, une solution à 30 pour 100 d'acide tellurique. A 18°, il se dissout dans 70 parties d'eau; à 50°, dans 40 parties. Il se transforme au contact de l'eau en sel $TeO^4Na^2.2H^2O$. La transformation, lente à froid, est beaucoup plus rapide à 60°.

— $TeO^5Na^4 + 8H^2O$. — Ce sel se forme en ajoutant un excès d'une solution de carbonate de soude à une solution très concentrée d'acide tellurique. Aiguilles très fines, très solubles dans l'eau et que l'hydrolyse transforme en sel : $TeO^4Na^2.2H^2O$ (Mylius).

— $TeO^4Na^2, 2H^2O$. — Gutbier a obtenu un tellurate très soluble dans l'eau, en précipitant, par l'alcool, une solution refroidie d'acide tellurique dans du carbonate de soude. Il se sépare des gouttes huileuses qui se prennent en cristaux. Par redissolution dans l'eau et addition de soude, on obtient l'hydrate $TeO^4Na^2.2H^2O$.

Tellurates acides de sodium $TeO^4NaH.1,5H^2O$ (?) — Il se formerait, d'après Berzélius, par saturation incomplète de l'acide tellu-

1900. — [1290] Hugot. C. R. **129**-299-1899. — [1291] Berzélius. An. Ph. Chem. Pogg. **32**-1 et 577-1834. — [1292] Gutbier. Z. anorg. Ch. **31**-340-1902. — [1293] Whitehead. J. Am. Chem. Soc. **17**-849-1895. — [1294] Fenk. Ber. Chem. Gesell. **33**-3696-1900. — [1295] Mylius. Ber.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

rique avec du carbonate de soude, ou en précipitant la solution d'acide tellurique dans le carbonate de soude par addition d'acide acétique.

— $4TeO^3, Na^2O + 4HO^2$ (?) — Berzélius a signalé le sel anhydre et deux *modifications* du sel hydraté.

Azoture de sodium. — L'existence d'un azoture de sodium a été mentionnée par Salet [1296], puis confirmée par Zehnder [1297]. Il prend naissance, à partir des éléments, sous l'influence des décharges électriques. Sur les parois du tube à réaction, se forme un dépôt brun noir ou rouge brunâtre qui, au contact de l'eau, fournit de l'*ammoniaque*.

Azothydrate de sodium Az^3Na. — Il se forme par neutralisation de l'acide azothydrique au moyen de la soude ou en traitant par la soude le sel d'ammonium. Par concentration, il se dépose des cristaux hexagonaux. La solution a une réaction neutre qui devient bientôt faiblement alcaline; le sel se dissout avec absorption de chaleur; 100 parties d'eau dissolvent à 10°, 15°,2 et 17° : 40,16, 40,7 et 41,7 parties de sel. L'azothydrate est peu soluble dans l'alcool absolu, insoluble dans l'éther [1299 à 1302, 1302 *a*].

Le même sel prend naissance, d'après Joannis [1298], par l'action du protoxyde d'azote sur la sodamine et, d'après Curtius, en traitant le benzoylazoimide par la soude ou l'alcoolate de sodium.

SODAMMONIUM $Az H^3 Na^2$

Préparation. — Le sodium se dissout dans l'ammoniac liquide en donnant une liqueur bleue. Si l'on opère en présence d'un excès de sodium, la liqueur prend une teinte bronzée, lorsqu'on la regarde normalement et paraît avoir la couleur du laiton avec une teinte verdâtre sous des incidences très obliques. En opérant avec de l'ammoniac gazeux sous pression, on arrive à des résultats analogues. Weyl [1303] qui, le premier, a attiré l'attention sur cette réaction, admet qu'on se trouve en présence d'une combinaison définie : le sodammonium. Malgré les données contradictoires de certains auteurs [1304–1305], l'existence chimique du sodammonium est fortement accréditée par suite des belles recherches de Joannis [1306]. Ce savant a montré, en effet, que le gaz ammoniac donne, avec le sodium, une solution qui possède une tension variable tant que la concentration n'atteint pas $Na + 5,3\,Az H^3$ à 0°. Cette composition qui varie avec la température ne représente pas, par suite, de combinaison

Chem. Gesell. **34**-2208-1901. — [1296] Salet. C. R. **82**-223-1876. — [1297] Zehnder. An. Ph. Chem. Wiedm. **52**-56-1894. — [1298] Joannis. C. R. **118**-715-1894. — [1298 *a*] Wislicenus. Ber. Chem. Gesell. **25**-2084-1892. — [1299] Curtius. Ber. Chem. Gesell. **23**-3023-1890; **24**-3341-1891; Pharm. Zeit. **35**-623-1890. — [1300] Curtius et Risson. J. prakt. Chem. (2)-**58**-261-1898. — [1301] Dennis et Bénédikt. J. Am. Ch. Soc. **20**-225-1898. — [1302] Gill. J. Am. Chem. Soc. **20**-229-1898. — [1302 *a*] Rosenbusch. J, pr. Ch. **58**-261-1900. — [1303] Weyl. An. Ph. Chem. Pogg. **121**-601-1864; **123**-350-1864. — [1304] Seely. Chem. N. **22**-217-1870; **23**-169-1871. — [1305] Gore. Proc. Roy. Soc. **20**-441-1872; **21**-140-1875. — [1306] Joannis. C. R.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

définie, mais correspond à une solution saturée de sodammonium dans l'ammoniac. Si l'on enlève à nouveau de l'ammoniac, le sodammonium se dépose sous forme d'un corps solide, cristallisé, d'un rouge plus intense que celui du cuivre, en même temps que la tension du gaz reste constante. La tension de dissociation du sodammonium est égale, pour chaque température, à la tension du gaz que fournirait une solution saturée de ce corps dans l'ammoniac à la même température.

Propriétés. — Le sodammonium se décompose à la température ordinaire, en hydrogène et amidure AzH^2Na. Cette décomposition se produit à l'obscurité et à la lumière, un peu plus rapidement dans ce dernier cas : elle est toujours très lente. A -20^0 la décomposition se fait différemment : il y a régénération de l'ammoniac et du sodium métallique (Moissan) [1307].

L'iode, en réagissant sur la solution de sodammonium, donne le composé AzI^3Na^2 (Ruff) [1308]. Avec l'oxygène on obtient l'hydrate $AzH^4(OH)$ (Joannis). Le soufre, le sélénium, le tellure fournissent les composés binaires Na^2S, Na^2S^5, Na^2Se, Na^2Se^4, Na^2Te, Na^2Te^3 (Hugot) [1309]; le phosphore et l'arsenic donnent des composés plus complexes $P^5Na.5AzH^5$, PNa^3, PH^3, $AsNa^3$. AsH^3 (Hugot). L'antimoine, le bismuth donnent de l'antimoniure Na^3Sb et du bismuthure Na^3Bi (Joannis). L'azote est sans action; les oxydes d'azote réagissent d'une façon assez complexe. Avec le protoxyde, il y a formation d'azothydrate et d'ammoniac ; avec le bioxyde, formation d'hypoazotite (Joannis). (Voyez aussi [1309a]). L'acétylène donne de l'acétylure monosodé CH^2Na (Moissan) ; l'oxyde de carbone, du sodium carbonyle $(CO)^2Na$.

Le sodammonium réagit aussi sur le chlorure de sodium; il ne se produit pas de sous-chlorure; mais, à 0^0, on observe un dégagement d'hydrogène, en même temps que prend naissance du chlorure de sodammonium (Joannis). D'après Cady [1310], une solution ammoniacale de sodammonium ne s'électrolyse pas sous l'influence du courant, et se présente comme un conducteur métallique, dont la conductibilité croît avec la quantité de métal alcalin existant en solution. Ces résultats expérimentaux ont été contredits par Legrand [1310a].

Chlorure de disodammonium $(AzH^2.Na^2)Cl$. — Il se forme par dissolution du chlorure de sodium dans le sodammonium en solution dans l'ammoniac liquide (Joannis) [1316].

Hydrate de disodammonium $(AzH^2Na^2)OH$ (Joannis). — Il se forme par l'action de l'oxygène sur le sodammonium [1317].

109-900 et 965-1889; **110**-238-1890; **112**-337 et 392-1891 ; **114**-585-1892 ; **113**-795-1891 ; **115**-820-1892; **116**-1570 et 1518-1893 ; **118**-713-1894. — [1307] Moissan. C. R. **127**-911-1898 ; B. Soc. Chim. (3)-**21**-904 et 911-1899. — [1308] Ruff. Ber. Chem. Gesell. **33**-3025-1900. — [1309] Hugot. C. R. **121**-206-1895; **126**-1719-1898; **127**-553-1898; **129**-299-588 et 603-1899; An. Ch. Ph. (7)-**21**-5-1900. — [1309a] Wislicenus. Ber. Chem. Gesell. **25**-2084-1892. — [1310] Cady. The journ. of phys. Chem. **1**-707-1897. — [1310a] Legrand. Th. Sc. Paris, n° 1031-1900.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

AMIDURE DE SODIUM ou SODAMINE AzH^2Na

La sodamine se produit lorsque l'on chauffe le sodium dans une atmosphère d'ammoniac. Elle a été signalée pour la première fois par Davy puis par Gay-Lussac et Thénard. Son étude a été reprise principalement par Beilstein et Geuther, Titherley et de Forcrand ([1311 à 1313]).

Préparation. — Pour la préparation de la sodamine, on place le sodium dans une nacelle d'argent ou de fer et l'on chauffe dans un courant d'ammoniac vers 300°-400°. Tant qu'il reste un excès de métal, on n'obtient qu'un liquide bleu verdâtre, mais, dès que le métal a disparu, il se dégage de très abondantes vapeurs blanches de sodamine qu'il suffit de condenser dans des flacons bien secs. Joannis l'obtient, bien cristallisée, par la décomposition spontanée du sodammonium. Moissan la prépare par l'action du gaz ammoniac à froid sur l'hydrure de sodium :

$$AzH^3 + NaH = AzH^2Na + H^2.$$

Propriétés. — L'amidure de sodium se ramollit à 149° et fond à 155° en un liquide incolore se prenant, par le refroidissement, en une masse cristalline. A 400°, il se volatilise en subissant une légère décomposition. Au rouge, il fournit un mélange d'azote, de sodium et d'hydrogène, mais il ne se forme pas d'azoture, comme l'avaient mentionné Gay-Lussac et Thénard. Fondu, il dissout le sodium en se colorant en bleu; par refroidissement, on obtient une masse grise et opaque qui peut être distillée dans le vide vers 300° sans altération (Titherley).

L'eau décompose la sodamine avec formation d'ammoniaque et de soude. La réaction, très vive, peut devenir explosive lorsqu'on opère à l'air libre (De Forcrand). Exposée à l'air, elle s'oxyde superficiellement : elle absorbe en même temps l'eau, l'acide carbonique et l'oxygène, avec formation de soude caustique, de nitrite et de carbonate (De Forcrand, Diechsel) ([1314]). Le protoxyde d'azote la transforme en azothydrate (Joannis) ([1298]), (Wislicenus) ([1298 *bis*]).

Chauffée dans un courant d'oxyde de carbone, la sodamine donne du cyanure de sodium; avec le sulfure de carbone, on obtient du sulfocyanure. L'acide carbonique conduit très vraisemblablement à la cyanamide. L'acide chlorhydrique donne du chlorure de sodium et de l'ammoniac; les chlorure et iodure d'ammonium donnent, de même, des chlorure et iodure de sodium avec production d'ammoniac. L'oxychlorure de carbone $COCl^2$ ne fournit pas d'urée, mais un mélange de chlorure et de carbonate de sodium (Beilstein et Geuther). La silice, l'acide borique réagissent sur l'amidure avec formation de silicate et borate alcalins et d'azoture de silicium et de bore (Titherley). La conductibilité des solutions dans l'ammoniac liquide a été étudiée par Franklin et Kraus ([1313 *a*]).

Chaleur de formation + 33,500^{Cal} : De Forcrand.

— ([1311]) Beilsten et Geuther. An. Ch. Pharm. Liebig **108**-88-1858. — ([1312]) Titherley. J. Chem. Soc. **65**-504-1894. — ([1313]) De Forcrand. C. R. **121**-66-1895. — ([1313 *a*]) Franklin et Kraus. Am. Chem. J. **23**-277-1900. — ([1314]) Drechsel. Ber. Chem. Gesell. **20**-1456-1887. —

[*V. THOMAS.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

— $Az I^5 Na^2$. — Otto Ruff obtient ce composé sous forme d'une poudre noire par l'action de l'iode sur le sodammonium dissous dans l'ammoniac liquide ([1508]).

Hypoazotite de sodium $Az^2O^2Na^2$ ([1518–1319]). — Pour les modes de formation *voy. Acide hypoazoteux*, t. I.

Hypoazotite de sodium hydraté $Az^2O^2Na^2 + 5H^2O$. — Divers l'obtient par réduction de l'azotite au moyen de l'amalgame de sodium, en solution concentrée. Après réduction, on précipite l'hypoazotite par l'alcool. Poudre granuleuse cristalline qui perd toute son eau dans un dessiccateur. Au contact de l'air, elle s'effleurit en même temps qu'elle perd du protoxyde d'azote.

L'action du bioxyde d'azote sur le sodammonium fournit aussi de l'hypoazotite (Joannis).

— $Az^2O^2Na^2 + 6H^2O$. — Hydrate mentionné par Menke ([1319 a]).

AZOTITE DE SODIUM AzO^2Na

État naturel. — Van Erp ([1520]) a signalé la présence de ce sel dans les efflorescences murales. Comme il se forme par réduction ménagée du nitrate, on le rencontre très fréquemment, quoique en très petite quantité, dans certaines eaux.

Préparation. — L'azotite de sodium se forme dans les mêmes conditions que l'azotite de potassium. Il faut noter ici cependant que la décomposition du nitrate sous l'action de la chaleur est plus facile que celle du nitrate de potasse (Fischer) ([1521]). D'après Divers ([1522]), en dirigeant dans une lessive alcaline, à l'abri du contact de l'air, un courant de vapeurs nitreuses renfermant un léger excès d'oxyde nitrique par rapport au peroxyde, on obtient du nitrite ne renfermant que des traces de nitrate.

La fusion du nitrate de sodium avec du plomb métallique, proposée par Hampe ([1523]), permet de préparer rapidement de grandes quantités de nitrite : la masse refroidie est reprise par l'eau, la liqueur précipitée par un courant d'acide carbonique, puis abandonnée à cristallisation. Les eaux mères, évaporées à sec, laissent un résidu qui cède à l'alcool tout le nitrite : qu'elles renferment. La fusion du sulfite avec le nitrate de soude, proposée par Etard, donne aussi de très bons résultats ([1524]).

Propriétés. — Prismes orthorhombiques ([1524 a]) anhydres, stables à l'air, très légèrement jaunâtres; six parties d'eau dissolvent, à 15°, cinq parties de sel (Divers). Le nitrite est presque insoluble dans l'alcool froid

([1518]) Joannis. C. R. **112**-358-1891. — ([1516]) Joannis. C. R. **112**-392-1891. — ([1517]) Joannis. C. R. **113**-795-1891. — ([1518]) Jackson. Chem. N. **68**-2665-1893. — ([1519]) Divers. J. Chem. Soc. **75**-87 et 95-1899. — ([1519 a]) Menke. Chem. N. **37**-270-1878. — ([1520]) Van Erp. Rec. Pays-Bas **17**-296-1828. — ([1521]) Fischer. An. Ph. Chem. Pogg. **74**-115-1848. — ([1522]) Divers. J. Chem. Soc. **75**-85-1899. — ([1523]) Hampe. An. Ch. Pharm. Liebig **125**-334-1863. — ([1524]) Etard. B. Soc. Chim. (2)-**27**-454-1877. — ([1524 a]) Fock. Z. Kryst. **17**-177-1889. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

et concentré (94°), mais il se dissout facilement dans l'alcool chaud à 90° (Penny) ([1525 et 1526]). Il est soluble dans l'ammoniaque liquide ([1527]). PF : 271° (Divers).

Les solutions aqueuses ont une réaction alcaline et attirent lentement l'oxygène. L'amalgame de sodium réduit ses solutions en donnant simultanément du protoxyde d'azote, de l'azote, de l'hydroxylamine, de l'ammoniaque et de l'acide hypoazoteux. La proportion de ces différents produits est très variable. Par l'emploi de solutions chaudes et concentrées, le rendement en hypoazotite est augmenté ; en faisant usage de solutions froides et diluées, la quantité d'hydroxylamine est plus grande. Le protoxyde d'azote augmente à froid, l'azote à chaud, mais la concentration de la liqueur est sans influence sur la proportion des deux gaz. Aux environs de 360°, le sulfure de sodium est oxydé. Si l'on opère en présence de fer, la réaction se passe à basse température : l'oxydation s'arrête lorsque le sulfure est transformé en sulfite. Il y a, en même temps, dégagement d'ammoniac et d'azote, d'après les deux réactions :

$$Na^2S + AzO^2Na + 2H^2O = SO^3Na^2 + NaOH + AzH^3,$$
$$Na^2S + 2AzO^2Na + H^2O = SO^3Na^2 + 2NaOH + Az^2.$$

Le sulfite ne s'oxyde que difficilement, même à 360°, et en présence d'un excès de nitrite. En présence de fer, tout le sulfite passe à l'état de sulfate et le nitrite est décomposé avec dégagement d'azote. Avec l'hyposulfite, l'azote est éliminé en majeure partie sous forme d'ammoniaque ([1528]). L'hydrate stanneux donne aussi de l'ammoniac (Andrews) ([1528 *ter*]). Celui-ci prend encore naissance dans la réduction électrolytique du nitrite ([1528 *bis*]). L'action du nitrite sur les sulfites a été étudiée par Divers et Haga ([1529 *bis*]).

Les oxydants le transforment en nitrate : ainsi réagissent l'eau oxygénée, le chlore, le brome, l'air ozonisé (Schönbein) ([1529]), le permanganate (Weiddell) ([1530–1531–1532]). Le nitrite réagit sur le chlorure d'ammonium avec mise en liberté d'azote et formation de chlorure de sodium (Curtius) ([1534]).

Un mélange de sulfocyanure et de nitrite détone violemment lorsqu'on le chauffe, par suite de la formation du sel de sodium de la nitrohydroxylamine (Angeli) ([1535–1535 *a*]).

Applications. — Ce composé est surtout employé comme agent de diazotation ([1535]).

([1525]) Penny. An. Ph. Chem. Pogg. **118**-282-1883. — ([1526]) Hess. An. Ph. Chem. Pogg. **12**-257-1828. — ([1527]) Franklin et Kraus. Am. Chem. J. **20**-824-1898. — ([1528]) Lunge. Ber. Chem. Gesell. **16**-2914-1883. — ([1529 *bis*]) Tommasi. Chem. N. **43**-241-1881. — ([1528 *ter*]) Andrews. Chem. N. **71**-80-1895. — ([1529]) Schönbein. J. prakt. Chem. **41**-225-1847. — ([1529 *bis*]) Divers et Haga. J. Chem. Soc. **51**-659-1887. — ([1530]) Weiddell. Chem. N. **85**-158-1902. — ([1531]) Wagner. Polyt. J. Dingler **183**-73-1867. — ([1532]) Lieber. Polyt. J. Dingler **221**-250-1876. — ([1535]) Angeli. Chem. Zeit. **21**-893-1897. — ([1535 *a*]) Boguski. J. Soc. Ch. Russe. **31**-545-1899. — ([1534]) Curtius. Ber. Chem. Gesell. **23**-3023-1890. — ([1535]) Binz. Arch. exper.

[*V. THOMAS.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

AZOTATE DE SODIUM $AzO^3Na = 85{,}09$ (Az : 16,50 ; O : 56,41 ; Na : 27,09)

État naturel. — Ce sel forme d'importants gisements surtout dans l'Amérique du Sud (notamment au Pérou et au Chili) où il est couramment désigné sous le nom de Caliche. Il est mélangé de chlorure et de sulfate de sodium, de sulfate de calcium, d'iodates de sodium et de potassium, de periodate, de chlorure de magnésium, de matières terreuses et de substances organiques. La teneur en nitrate ne dépasse guère 70 pour 100. Davidson a signalé, dans les régions transcaspiennes, des dépôts de nitrate dont la teneur atteint jusqu'à 77 pour 100 de sel pur ([1336 à 1340–1341 à 1349]). D'après Maercker, les nitrates naturels renferment du perchlorate; la teneur peut s'élever jusqu'à 5,64 pour 100 ([1340 *a*]).

Indépendamment de ces dépôts considérables, le nitrate se rencontre en très petite quantité dans un grand nombre d'eaux à la surface du sol.

Historique. — Le nitrate de soude est connu depuis longtemps. Sa forme cristalline, si différente de celle du nitrate de potasse, a permis à Bohn, dès 1685, de mettre en évidence l'existence des deux alcalis, soude et potasse ([1349 *bis*]).

Préparation. — Le nitrate naturel, coloré parfois en jaune brun, rarement en violet par du manganèse, est traité par l'eau pour séparer les matières insolubles. Le produit, ainsi obtenu, titre au maximum 96 pour 100. Les impuretés consistent surtout en chlorures et sulfates. On purifie ensuite le sel brut par des lavages à l'eau froide, puis on le fait cristalliser. Dans le laboratoire, le sel est à nouveau dissous dans l'eau et précipité par de l'acide azotique de sa solution concentrée et bouillante. Il n'est pas absolument pur.

Propriétés physiques. — Cristaux blancs rhomboédriques dont l'angle est de 106° 33′. Ces rhomboèdres, très voisins de ceux du spath, ne semblent pas, comme on l'avait cru, isomorphes avec eux (Friedel) ([1330 à 1332 *a* et 1335 à 1335 *a* et *b*]). PF ([1334 à 1337]) : 314° (Braun). Le point de fusion

Pathol. und Pharmakol. **13**-133-1881. — ([1336]) Rivero, An. Min. **6**-596-1821. — ([1337]) L'Olivier. An. Ch. Ph. (5)-**7**-289-1876. — ([1338]) Machattie. Chem. N. **31**-263-1875. — ([1339]) Davidson. Berg. Hütt. Zeit. **51**-127-1892. — ([1340]) Mackensie. J. Soc. Chem. Ind. **13**-611-1894. — ([1340 *a*]) Maercker. Chem. Centr. Bl. (2)-955-1898. — ([1341]) Reck. Berg. Hütt. Zeit. 188-207-225 et 229-1863. — ([1342]) Müntz. C. R. **101**-1267-1885. — ([1343]) Müntz et Marcano. C. R. **108**-900-1889. — ([1344]) Nöllner. J. prakt Chem. **102**-459-1867. — ([1345]) Schlœsing et Müntz. C. R. **89**-891 et 1074-1879. — ([1346]) Soyka. Ber. Chem. Gesell. **10**-2255-1877. — ([1347]) Warrington. J. Chem. Soc. **45**-657-1884; Chem. N. **39**-224-1879. — ([1348]) Uffelmann. Arch. für Hyg. **4**-82-1886. — ([1349]) Müntz. An. Ch. Ph. (6)-**11**-157-1887. — ([1349 *bis*]) Roscoe et Schorlemmer. Treatise of Chemistry. — ([1350]) Brooke. Annals of philosophy. **21**-452-1825. — ([1351]) De Sénarmont. An. Ch. Ph. (3)-**33**-391-1851 ; C. R. **38**-101-1854. — ([1352]) L. Meyer. Ber. Chem. Gesell. **4**-53-1871. — ([1352 *a*]) Tschernak. Ch. Centr. Bl. 678-1870. — ([1353]) Friedel. Ber. Chem. Gesell. **5**-483-1872. — ([1353 *a*]) Retgers. Z. ph. Ch. **4**-593-1889. — ([1353 *b*]) Braun. Jahr. für miner. **1**-40-1898. — ([1354]) Person. C. R. **23**-102-1846. — ([1355]) Schaffgotsch.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

s'abaisse considérablement lorsque le sel est mélangé avec d'autres nitrates, tels que nitrates d'ammonium, de potassium, de lithium, de manganèse [1358 à 1360 et 1355]. Chauffé plus fortement, le sel se décompose d'abord en nitrite et oxygène, puis en oxygène, azote, peroxyde d'azote et oxyde de sodium. Densité moyenne : 2,244 [1361 à 1372 et 1361 a]. Densité au point de fusion : 1,878 (Quincke); à 350° : 1,84 (Poincaré).

Chaleur latente de fusion : 62,98 (Person). Chaleur spécifique du sel fondu : 0,27821 à 14° (Regnault) [1373]; 0,265 (Schüller) [1374]. Chaleur spécifique du sel liquide entre 450° et 330° : 0,413 (Person) [1358]. Constante de capillarité du sel fondu : $8^{mg},03$ (Quincke) [1366]. Conductibilité électrique du sel fondu $\lambda = 11,475 \times 10^{-8}$ (Hg = 1) (Braun) [1375]. Réfraction moléculaire du sel solide : 18,93 (Gladstone et Hibbert) [1376 et 1378—1377 à 1382].

L'azotate de soude est très hygrométrique et conserve cette propriété même lorsqu'il est mélangé à des quantités considérables d'autres sels [1383 et 1385 a à 1386]. Sa solubilité dans l'eau est considérable [1387 à 1394].

La densité des solutions a été étudiée par Schiff [1395 à 1397].

Point d'ébullition de la solution saturée : 120° environ [1398 à 1400]. Elle se congèle à — 17°,75 (Rüdorff) [1401].

Les chaleurs spécifiques des solutions ont été étudiées par Tam-

An. Ph. Chem. Pogg. **102**-293-1857. — [1356] Braun. An. Ph. Chem. Pogg. **154**-161-1875. — [1357] Carnelley. J. Chem. Soc. **29**-489-1876; **33**-273-1878. — [1358] Person. An. Ch. Ph. (3)-**27**-250-1849. — [1359] Maumené. C. R. **97**-46 et 1215-1883. — [1360] Carreth. J. of Ph. Chem. **2**-209-1898. — [1361] Kopp. Jahresb. **16**-4-1863. — [1361 a] Krickmeyer. Z. ph. Chem. **21**-53-1896. — [1362] Filhol. An. Ch. Ph. (3)-**21**-415-1847. — [1363] Schrœder. An. Ph. Ch. Pogg. **106**-226-1859. — [1364] Joule et Playfair. J. Chem. Soc. **2**-401-1845. — [1365] Retgers. Z. ph. Chem. **3**-289-1889. — [1366] Quincke. An. Ph. Chem. Pogg. **138**-141-1869. — [1367] Karsten. J. Chem. Ph. Schweig **65**-394-1832. — [1368] Schiff. An. Ch. Pharm. Liebig **108**-338-1858. — [1369] Marx. J. Chem. Ph. Schweig. **57**-387-1829. — [1370] Poincaré. An. Ch. Ph. (6)-**21**-314-1890. — [1371] Page et Keightley. J. Chem. Soc. **25**-566-1872. — [1372] Clark. A table of specific gravity. — [1373] Regnault. An. Ch. Ph. (3)-**1**-129-1841. — [1374] Schüller. An. Ph. Chem. Pogg. **136**-255-1869. — [1375] Braun. An. Ph. Chem. **154**-161-1875. — [1376] Gladstone et Hibbert. J. Chem. Soc. **71**-822-1897. — [1377] De Vrves. Rec. Pays-Bas **3**-20-1884. — [1378] Förster. An. Ph. Chem. Pogg. Beibl. **5**-656-1881. — [1379] Spring. B. Ac. Belg. **45**-6-1878. — [1380] Mallard. C. R. **99**-209-1884. — [1381] Brügelmann. Ber. Chem. Gesell. **17**-2359-1884. — [1382] Guthrie. Ph. Mag. (5)-**17**-462-1884; J. Chem. Soc. **47**-94-1885. — [1383] Brandes. Jaresb. 429-1827. — [1383 a] Kortright. J. of Phys. Chem. **3**-328-1899. — [1385] Busnikoff. J. Soc. Ch. russe **32**-551-1900. — [1386] Cadet. J. Chem. Ph. Gehlen 125-1806. — [1387] Mulder. Scheikund. Verhandel Rotterdam 1864. — [1388] Poggiale. An. Ch. Ph. (3)-**8**-469-1843. — [1389] Maumené. C. R. **58**-84-1864. — [1390] Ditte. C. R. **80**-1164-1875. — [1391] Kopp. An. Ch. Pharm. Liebig **34**-260-1840. — [1392] Etard. C. R. **98**-1277-1884; **108**-177-1889. — [1393] Marx. J. Chem. Ph. Schweig. **57**-387-1829. — [1394] Nordenskiöld. An. Ph. Chem. Pogg. **137**-512-1869. — [1395] Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **95**-110-1855; **96**-39-1855; **114**-44 1861. — [1396] Schiff. An. Ch. Pharm. Liebig **108**-338-1858; **109**-325-1859; **110**-75-1859. — [1397] Page et Keighley. J. Chem. Soc. **25**-566-1872. — [1398] Legrand. An. Ch. Ph. (2)-**59**-423-1835. — [1399] Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **97**-1-1856; **99**-45-1856. — [1400] Emden. An. Ph. Chem. Wiedm. **31**-145-1887. — [1401] Rüdorff. An. Ph. Chem. Pogg. **122**-337-1864. — [1402] Marignac. Ar. Sc. ph. nat. (nouvelle série) **55**-113-1876. — [1403] Schüller. An. Ph. Chem. Pogg. **136**-235-1869. — [1404] Biron. J. Soc. Ch. Russe **30**-355-1898. — [1405] Winkelmann. An. Ph. Chem. Pogg. **149**-1 et 492-1873. — [1406] Person. An. Ch. Ph. (3)-**33**-437-1851. — [1407] Thomsen. An. Ph. Chem. Pogg. **142**-337-1871. — [1408] Tammann. Z. ph.

[V. THOMAS.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

mann [1402 à 1408]; le pouvoir réfringent [1409 à 1412] et le pouvoir réfringent moléculaire : 21,9 par Doumer; 18,99 par Gladstone et Hibbert. Le spectre d'absorption a été donné par Hartley [1413].

Les recherches les plus importantes, concernant l'abaissement des points de congélation, sont celles de Rüdorff, de Coppet et de Raoult [1414 à 1416]. Abaissement moléculaire en solution étendue : 33,7. Pour l'abaissement des tensions de vapeur des solutions [1417 à 1420], Wüllner a donné la formule : $\delta = 0{,}00315f + 0{,}000\,000\,907f^3$.

La conductibilité des solutions a été étudiée par Kohlrausch [1421 1422], les autres propriétés physiques, par Nicol [1423 et 1423 *a* et *b* à 1424 *a* et 1425 à 1425 *a*].

En présence d'autres corps, la solubilité de l'azotate de soude est profondément modifiée [1426 à 1435 *a*]. La présence d'acide azotique, entre autres, diminue considérablement la solubilité : une partie de sel exige, pour se dissoudre, 66 parties d'acide azotique de formule AzO^3H (Schulz). L'addition d'alcool à une solution aqueuse de nitrate détermine la précipitation du sel.

L'azotate de soude se dissout bien dans l'ammoniaque liquide [1436].

La dissolution du nitrate, dans l'eau, se fait toujours avec absorption de chaleur; 100 parties de sel et 200 parties de neige à $-1°$ abaisse la température jusqu'à $-17°,75$ [1437]. La solution aqueuse de nitrate de soude absorbe l'ammoniaque à peu près comme l'eau pure.

Chaleur de formation $+110{,}700^{Cal}$ et chaleur de dissolution -4700^{Cal} [1439 à 1442].

Propriétés chimiques. — Les solutions de nitrate de soude donnent une double décomposition avec un grand nombre de sels. Citons, par exemple, le chlorure de potassium (Longchamp) [1443], le carbonate et le sulfate de potassium, le sel ammoniac, etc. L'acide sulfurique le décom-

Chem. **18**-625-1895. — [1400] Kanonnikof. J. prakt. Chem. (2)-**3**-321-1885. — [1410] Doumer. C. R. **110**-41-1890. — [1411] Le Blanc et Rohland. Z. ph. Chem. **19**-261-1896. — [1412] Gladstone et Hibbert. J. Chem. Soc. **71**-822-1897. — [1413] Hartley. Proc. Chem. Soc. **18**-67-1902. — [1414] Rüdorff. An. Ph. Chem. Pogg. **114**-63-1861; **145**-599-1872. — [1415] De Coppet. An. Ch. Ph. (4)-**25**-543-1872. — [1416] Raoult. C. R. **98**-509-1884. — [1417] Wüllner. *An. Ph. Chem. Pogg.* **103**-529-1858. — [1418] Emden. An. Ph. Chem. Wiedm. **31**-145-1887. — [1419] Nicol. Ph. Mag. (5)-**22**-502-1886. — [1420] Paugnon. C. R. **89**-752-1879. — [1421] Kohlrausch. An. Ph. Chem. Wiedm. **6**-1 et 145-1879; **26**-161-1885. — [1422] Krannhals. Z. ph. Chem. **5**-250-1890. — [1423] Nicol. Ph. Mag. (5)-**16**-121-1883; **23**-385-1887. — [1423 *a*] Schmidt. Monats. für Chem. **11**-35-1890. — [1423 *b*] Schumeister. Chem. Centr. Bl. 369-1879. — [1424] Nicol. Ber. Chem. Gesell. **16**-2160-1883. — [1425 *a*] Valson. C. R. **74**-105-1872. — [1425] Arrhénius. Z. ph. Chem. **1**-285-1887. — [1425 *a*] Scheffer. Ber. Chem. Gesell. **16**-1903-1883. — [1426] Rüdorff. An. Ph. Chem. Pogg. **148**-456-1873. — [1427] Mulder. Scheikung. Verhandel. Rotterdam 1864. — [1428] Kopp. An. Ch. Pharm. Liebig. **34**-260-1841. — [1429] Hauer. Sitz. Akad. Wien. **53**-232-1866. — [1430] Schulz. Zeit. Chem. **12**-551-1869. — [1431] Engel. C. R. **104**-911-1887. — [1432] Pohl. Sitz. Akad. Wien. **6**-600-1851; J. prakt. Chem. **54**-220-1852. — [1433] Wittstein. Pharm. Vierteljahr. **12**-109-1862. — [1434] Schiff. An. Ch. Pharm. Liebig **118**-362-1861. — [1435] Meissner. Neues System der chemie 2e édit. **2**-50. — [1435 *a*] Gérardin. An. Ch. Ph. (4)-**5**-129-1865. — [1436] Franklin et Kraus. Am. Chem. J. **20**-829-1898. — [1437] Rüdorff. Ber. Chem. Gesell. **2**-68-1869; An. Ph. Chem. Pogg. **122**-337-1864. — [1438] Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**4**-74-1875. — [1439] Thomsen. Therm. Unters. Leipzig 1882. — [1440] Hanamann. Pharm. Viertelj. **13**-10-1864. — [1441] Scholz. An. Ph. Chem. Wiedm. **45**-193-1892. — [1442] Tilden. Proc. Roy. Soc. **38**-401-1885. — [1443] Long-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

pose partiellement à froid, complètement à chaud (Volney) [1444]. Par voie sèche ou à température élevée, il réagit à la façon des oxydants par suite de la facilité avec laquelle il perd de l'oxygène. En introduisant du nitrate de soude dans une lessive de sulfure alcalin de point d'ébullition 111°-115°, on obtient du nitrite et du sulfate [1445 à 1446]. Avec des solutions dont le point d'ébullition est plus élevé (120°), il y a dégagement d'ammoniac; avec des solutions de concentration plus grande encore, il y a dégagement d'azote presque pur.

$$Na^2S + 4AzO^3Na = 4AzO^2Na + SO^4Na^2,$$
$$Na^2S + AzO^3Na + 2H^2O = SO^4Na^2 + NaOH + AzH^3$$
$$5Na^2S + 8AzO^3Na + 4H^2O = 5SO^4Na^2 + 8NaOH + 8Az. \text{ (Pauli).}$$

Applications. — L'azotate de soude constitue la matière première pour la préparation de l'acide azotique. Il sert, par double décomposition, à préparer l'azotate de potassium.

Azotate de sodium hydraté $AzO^3Na, 7H^2O$. — Une solution de nitrate, saturée à 0°, peut être refroidie jusqu'à — 15°, sans déposer de sel; mais à — 15°,7 elle laisse déposer des cristaux d'hydrate à $7H^2O$. PF : — 15°,7. A 0°, l'hydrate liquide a pour densité 1,357 (Ditte) [1447].

Azotate de sodium acide. — Ce sel a été étudié par Engel [1448].

—— $AzO^3Na.Na^2O^2.8H^2O$. — Une solution alcaline d'azotate de sodium traitée par l'eau oxygénée donne une combinaison double cristallisée, soluble dans l'eau avec absorption de 18,720^{Cal} (Tanatar) [1449].

—— $AzH^2.ONa$ (?). — Voy. *Hydroxylamine.*

—— $Az^2O^3Na^2$. — Angeli a décrit ce composé auquel il assigne la formule $Az(AzO^2).ONa.Na$ ou $O\begin{cases} Az.ONa. \\ Az.ONa. \end{cases}$ Il se prépare facilement, en ajoutant, à une solution alcoolique de une molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine, trois atomes de sodium. Après réaction, on filtre et l'on ajoute une molécule de nitrite d'éthyle. Il se sépare bientôt une poudre blanche cristalline. Le sel est facilement soluble dans l'eau; les acides le décomposent avec dégagement de bioxyde d'azote. Les solutions aqueuses précipitent en blanc par le chlorure de baryum, et en jaune par le nitrate d'argent. Le bichlorure, ajouté en petite quantité, donne une coloration jaune, le chlorure ferrique une coloration violette [1450].

Azotate et sulfate de sodium. — Des combinaisons de ces deux sels s'obtiennent facilement par cristallisation d'une solution renfermant les deux constituants.

CHAMP. Revue Scientifique et Industrielle **33**-177-1848. — [1444] VOLNEY. J. Am. Chem. Soc. **13**-246-1891. — [1445] PAULI. Chem. N. **5**-80-1862. — [1446] KOLB. An. Ch. Ph. (4)-**10**-120-1867. — [1447] DITTE. C. R. **80**-1164-1875. — [1448] ENGEL. C. R. **104**-911-1887. — [1449] TANATAR. Z. anorg. Ch. **28**-255-1901. — [1450] ANGELI. Chem. Zeit. **20**-176-1896.

[V. THOMAS.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

— $AzO^5Na + SO^4Na^2 + H^2O$. — Prismes clinorhombiques D : 2,197 (A. de Schulten) ([1451-1451 a]).

— $AzO^5Na + SO^4Na^2 + 1,5H^2O$. — Cristaux lamellaires très minces dérivant d'un prisme rhomboïdal droit (Marignac) ([1452]).

Amidosulfonate de sodium $AzH^2.SO^5Na$. — Il se forme, d'après Divers et Haga ([1453]), en évaporant les eaux mères provenant de la préparation de l'acide libre en partant de l'azotite de soude; mais il est plus simple de le préparer directement en saturant l'acide par la base.

Imidodisulfonate disodique $AzH.(SO^5Na)^2$. — On traite une solution renfermant deux molécules de nitrite et trois molécules de carbonate de soude par un courant d'acide sulfureux en ayant soin de refroidir. Il se précipite d'abord du bicarbonate qui se redissout ensuite. On arrête le courant lorsqu'on a atteint la neutralité. La liqueur renferme, à ce moment, de l'amidotrisulfonate sodique, formé d'après l'équation :

$$2AzO^2Na + 3CO^3Na^2 + 8SO^2 = 2Az(SO^5Na)^3 + S^2O^5Na^2 + 3CO^2.$$

En abandonnant la liqueur à elle-même, elle redevient acide, en même temps qu'il se produit un dégagement d'acide sulfureux :

$$2Az(SO^5Na^3) + S^2O^5Na^2 + H^2O = 2AzH(SO^5Na)^2 + 2SO^4Na^2 + 2SO^2.$$

On fait alors passer un courant d'air rapide et on alcalinise par du carbonate de soude. Il suffit ensuite de concentrer la liqueur. Le sulfate de soude cristallise d'abord; par des cristallisations fractionnées à 0°, on arrive à obtenir l'imidodisulfonate à l'état de pureté.

Prismes rhombiques, très solubles dans l'eau à laquelle ils communiquent une réaction acide et une odeur d'acide sulfureux. Par hydrolyse, le sel se transforme en sulfate et amidosulfonate (Divers et Haga) ([1454]).

Imidotrisulfonate trisodique $Az.(SO^5Na)5H^2O$. — Il fut signalé pour la première fois par Raschig ([1455]). On le prépare comme le précédent, en opérant en solution concentrée (10gr de nitrite, 8gr,5 d'eau chaude, et 62gr,2 de $CO^3Na^2.10H^2O$). On arrête le courant de gaz sulfureux au moment où la liqueur commence à rougir le tournesol. Par refroidissement, on obtient des cristaux neutres au tournesol, solubles dans leur poids d'eau environ.

Imidodisulfonate trisodique $AzNa.(SO^5Na)^2 + 12H^2O$. — Ce composé, obtenu par Divers et Haga en traitant par la soude l'imidodisulfonate disodique, cristallise en tables hexagonales, efflorescentes à l'air, difficilement solubles dans l'eau froide, facilement solubles à chaud. La solution est alcaline même à la phénolphtaléine et précipite la plupart des sels métalliques. Lorsqu'on les chauffe, les cristaux fondent et deviennent anhydres. Sur l'acide sulfurique, ils perdent 11 H^2O. Chauffés

— ([1451]) A. de Schulten. C. R. **122**-1427-1896. — ([1451 a]) Osann. Z. Kryst. **23**-584-1894. — ([1452]) Marignac. An. Min. (5)-**12**-1-1857. — ([1453]) Divers et Haga. J. Chem. Soc. **69**-1654-1896. — ([1454]) Divers et Haga, J. Chem. Soc. **61**-943-1892. — ([1455]) Raschig. An. Ch.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

dans un tube fermé à température suffisamment élevée, les cristaux se décomposent en azote, acide sulfureux, sulfate et soufre ([1456]).

—— $6(SO^5H.AzH^2) + 5SO^4Na^2.15H^2O$ ([1455]).

—— $Az(OH)H.SO^5Na$. — Préparé par Frémy ([1457]), puis par Divers et Haga ([1458]) sous forme d'un liquide visqueux incristallisable. Sa réaction est neutre au tournesol.

—— $Az(OH).(SO^5Na)^2$. — Il a été obtenu par Divers et Haga, par l'action de l'acide sulfureux sur une liqueur renfermant deux molécules de nitrite pour un peu plus de une molécule de carbonate de soude. On fait passer un courant d'acide sulfureux jusqu'à réaction acide, on ajoute une goutte d'acide sulfurique; on refroidit et on fait passer un courant d'air. La liqueur filtrée et évaporée, soit sur l'acide sulfurique, soit à une douce chaleur, abandonne la majeure partie du sel par refroidissement.

Il est analogue au sel de potassium; il ne se décompose qu'aux environs de 171°. Il est très soluble dans l'eau en donnant une liqueur neutre.

—— $Az(OH).(SO^5Na)^2 + 2Az(ONa)(SO^5Na)^2 + 3H^2O$. — Ce composé a été préparé par l'action ménagée de la soude sur l'amidodisulfonate disodique. Cristaux efflorescents très solubles dans l'eau.

Nitrososulfate de sodium $SO^5Na^2(AzO^2)^2$. — Divers et Haga l'ont obtenu en traitant une solution saturée de sulfite par le bioxyde d'azote. Petits cristaux très solubles dans l'eau et très instables. A l'air humide, ils donnent des vapeurs nitreuses, et un mélange de sulfate et de sulfite, leur solution se décompose en sulfate et protoxyde d'azote ([1459]).

Phosphures de sodium P^5Na. — L'existence du phosphure de sodium a été mentionnée par Davy et par Gay-Lussac et Thénard. D'autres auteurs ont pu également constater sa formation, mais c'est Hugot qui a déterminé sa composition ([1460 à 1464]).

Par l'action d'un excès de phosphore rouge sur une solution de sodammonium dans l'ammoniaque liquide, Hugot a obtenu une masse rouge orangée $P^5Na, 3AzH^3$, qui, chauffée à 180°, perd tout son ammoniac et laisse un résidu de phosphure P^5Na, décomposable à l'air humide avec dégagement d'hydrogène phosphoré.

— P^5Na^2. — Ce composé a été étudié par Vigier ([1464 a]).

—— $P^2H^5Na^5$. — Hugot a obtenu ce corps en traitant le phosphore par un excès de sodammonium; corps jaune, qui, au contact de l'eau

Pharm. Liebig **241**-180-1887. — ([1456]) Divers et Haga. J. Chem. Soc. **51**-659-1887; **79**-1093-1901. — ([1457]) Frémy. An. Ch. Ph. (3)-**15**-408-1845. — ([1458]) Divers et Haga. J. Chem. Soc. **55**-760-1889. — ([1459]) Divers et Haga. J. Chem. Soc. **67**-1095-1895. — ([1460]) Bunsen. An. Ch. Pharm. Liebig **138**-257-1866. — ([1461]) Granger. Thèse. Paris 1898. — ([1462]) Baudrimont. J. prakt. Chem. **87**-500-1862; **88**-78-1863. — ([1464 a]) Vigier. B. Soc. Chim. (Bulletin des séances). **5**-1861. — ([1463]) Berlé. J. prakt. Chem. **66**-75-1855. — ([1464]) Hugot. C.

[V. THOMAS]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ou des acides, donne du phosphure d'hydrogène. Chauffé dans le vide, il se décompose et donne un mélange de phosphure et d'hydrogène dont les proportions varient suivant la température [1465].

— PH^2Na. — Obtenu par Joannis [1466] par l'action de l'hydrogène phosphoré sur une solution de sodammonium dans l'ammoniaque liquide. Aiguilles blanches.

Hypophosphite de sodium $PO^2NaH^2 + H^2O$. — L'hypophosphite se forme par neutralisation de l'acide libre par la soude, par l'action du phosphore sur les lessives alcalines, ou par double décomposition entre le carbonate et les hypophosphites alcalino-terreux [1467 à 1470]. La purification du sel commercial a été indiquée par Raymond [1471].

Tables nacrées rectangulaires, difficiles à obtenir par suite de leur extrême solubilité (Würtz) [1472]; elles sont très solubles aussi dans l'alcool.

Le sel, abandonné sur l'acide sulfurique, perd 8,07 pour 100 d'eau. A 200°, il perd 6,44 pour 100 d'eau; à température plus élevée, il se décompose avec formation d'hydrogène phosphoré en laissant un résidu de pyrophosphate (Rammelsberg). La solution, évaporée avec de l'acide azotique, fournit du métaphosphate. Cette transformation en phosphate s'effectue également par évaporation en présence de soude.

Lorsqu'on évapore, au bain de sable, une solution d'hypophosphite, il se produit une explosion (Marquart) [1473], (Tromsdorff) [1474]. En fondant ensemble un mélange à parties égales de nitre et d'hypophosphite, il se produit aussi, d'après Carazzi, une violente détonation [1475].

Phosphite de sodium PO^3Na^2H. — Il s'obtient en desséchant le sel hydraté à l'air sec ou dans le vide sur l'acide sulfurique. Il faut, pour chasser la dernière trace d'eau, chauffer à 150° (Amat) [1477].

Phosphite de sodium hydraté $PO^3Na^2H.5H^2O$. — Würtz [1478] le prépare par neutralisation de l'acide par le carbonate de soude, jusqu'à coloration de la phtaléine. Par évaporation dans le vide, on obtient une masse cristalline très déliquescente. Cristaux orthorhombiques (Dufet) [1479] PF : 53 (Amat). D'après Prinzhorn et Kraut [1480], les cristaux s'effleurissent sur l'acide sulfurique et perdent de l'hydrogène phosphoré lorsqu'on les chauffe vers 200°-250°. Le résidu consiste en phosphate

R. **121**-296-1895. — [1465] Hugot. C. R. **126**-1719-1898. — [1466] Joannis. C. R. **119**-557-1894. — [1467] Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **12**-85-1828. — [1468] Rammelsberg. Ber. Chem. Gesell. **5**-494-1872. — [1469] Engelhardt. Zeit. Ch. Pharm. (1)-**3**-459-1860. — [1470] Berlandt. Ar. der Pharm. **172**-239-1865. — [1471] Raymond. Pharm. J. (3)-**10**-408-1879-1880. — [1472] Würtz. An. Ch. Ph. (3)-**7**-55-1843. — [1473] Marquart. Ar. der Pharm. **145**-284-1858. — [1474] Tromsdorff. Ar. der. Pharm. **149**-588-1859. — [1475] Carazzi. Gazzet Chim. Ital. **16**-472-1886. — [1477] Amat. C. R. **110**-492-1890. — [1478] Würtz. An. Ch. Ph. (3)-**16**-190-1846. — [1479] Dufet. B. Soc. Min. **12**-466-1889. — [1480] Prinzhorn et Kraut. Handbuch der anorganischen chemie. Gmelin-Kraut. 1875. — [1481] Raoult. C. R. **98**-110-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

renfermant un peu de phosphore. Abaissement moléculaire du point de congélation, calculé pour le sel anhydre : 41,2 (Raoult) [1481].

C'est encore le phosphite disodique qu'on obtient en traitant, par l'alcool absolu, une solution de phosphite de soude contenant un grand excès de soude (Amat) [1482]. Il est, par suite, très probable que le sel trisodique PO^3Na^3 décrit par Zimmermann [1483] n'existe pas, ce que confirment du reste les recherches thermochimiques de Thomsen.

Phosphite de sodium acide PO^3NaH^2. — Ce sel anhydre résulte de la déshydratation à 100° du sel hydraté.

Phosphite de sodium acide hydraté $2PO^3H^2Na.5H^2O$. — Amat l'a préparé en saturant l'acide par du carbonate de soude ou de la soude caustique jusqu'au virage de l'héliantine. Par évaporation et refroidissement énergique, la liqueur laisse déposer le sel. Il se forme encore dans l'action du trichlorure de phosphore sur le carbonate de soude. PF : 42°. 100 parties d'eau dissolvent à 0°, 10° et 42° : 56, 66 et 195 parties de sel. La dissolution se fait avec abaissement de température (Rüdorff) [1484]. Abandonné sur de l'acide sulfurique, le sel perd toute son eau. A 160°, il se change en pyrophosphite (Amat). Abaissement moléculaire du point de congélation, calculé pour le sel anhydre : 32,0 (Raoult) [1481].

Pyrophosphite de sodium $P^2O^5Na^2H^2$. — Ce sel, préparé en chauffant à 150° le sel monosodique, est très soluble dans l'eau; la solution est neutre au méthylorange et à la phtaléine. Elle se conserve assez bien à froid; à chaud, le pyrophosphite se transforme en phosphite : la transformation est d'autant plus rapide que la solution est plus concentrée. La soude le transforme en phosphite disodique; le passage, à l'état de phosphite, se fait très rapidement aussi sous l'influence des acides (Amat). Abaissement moléculaire du point de congélation, 48,7. Chaleur de dissolution $+300^{Cal}$ (Amat). Chauffé à la température de fusion, il perd de l'hydrogène, du phosphure d'hydrogène et laisse un résidu de métaphosphate.

Phosphites acides $2PO^3H^2Na + PO^3H^3 + H^2O$. — Würtz [1478] l'a obtenu par saturation incomplète de l'acide phosphoreux. Cristaux brillants, très déliquescents, inaltérables dans le vide sec. A 240°-250°, ils perdent de l'hydrogène phosphoré.

— $PO^3H^2Na + PO^3H^3$. — Ce phosphite acide a été décrit par Standenmeyer [1485].

Hypophosphates de sodium $P^2O^6Na^4 + 10H^2O$. — On l'a obtenu en neutralisant le sel disodique par le carbonate de soude. Cris-

1884. — [1482] Amat. C. R. **108**-405-1889. — [1483] Zimmermann. Ber. Chem. Gesell. **7**-290-1874. — [1484] Rüdorff. Ber. Chem. Gesell. **2**-68-1869. — [1485] Standenmeyer. Z. anorg. Ch. **5**-383-1894. — [1486] Salzer. An. Ch. Pharm. Liebig **194**-28-1878. — [1487] Dufet.

[V. THOMAS.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

taux soyeux dérivant d'un prisme clinorhombique de 79°,24 ([1486-1487]) de densité 1,853 (Dufet) solubles dans 50 fois leur poids d'eau froide, beaucoup plus solubles à chaud : la solution chaude laisse déposer un mélange de sel acide et d'hypophosphate $P^2O^6Na^5H$ (Salzer) ([1488-1489]). Lorsqu'on le chauffe, les cristaux perdent une grande quantité d'eau; à plus haute température, ils fournissent une masse blanche colorée par place en rouge. D'après Traube, cet hypophosphate fournit des cristaux mixtes avec le carbonate et le sulfate à $10H^2O$ ([1490]).

— $P^2O^6Na^5H + 9H^2O$. — Il a été obtenu par l'action du carbonate de soude cristallisé sur une quantité égale de sel acide. Prismes clinorhombiques de 66°,45. D = 1,7427 (Dufet) ([1491-1492]). Le sel se dissout dans 22 fois son poids d'eau en donnant une solution fortement alcaline. A 200° degrés, il perd toute son eau; à température plus élevée, il brûle avec dégagement de phosphure d'hydrogène.

— $P^2O^6Na^3H^3 + 6H^2O$. — D'après Salzer ([1493]), pour préparer ce sel, on verse la liqueur acide provenant de l'oxydation du phosphore au sein de l'eau dans une solution saturée d'acétate de soude. On obtient immédiatement, ou après un certain temps, un précipité de sel acide qu'on purifie par cristallisation. La solution de ce sel est neutre au méthylorange (Joly). Prismes clinorhombiques de 63°38′ (Dufet, Hanshofer) D = 1.8491 ([1487]). Les cristaux sont stables à l'air, solubles dans 45 parties d'eau froide et dans 5 parties d'eau chaude; ils sont insolubles dans l'alcool et l'acide sulfurique concentré; par contre, l'acide sulfurique dilué les dissout mieux que l'eau.

Sous l'action de la chaleur, le sel se déshydrate, fond à 250° et se dédouble au rouge en métaphosphate et hydrogène. Les agents oxydants, comme le permanganate, le transforment en phosphate.

— $P^2O^6NaH^5 + 2H^2O$. — On l'obtient d'après Salzer ([1494]) comme le sel de potassium correspondant, par cristallisation du sel disodique en présence d'un grand excès d'acide. Prismes clinorhombiques pouvant se dissoudre dans leur poids d'eau; par évaporation, la solution laisse déposer le sel disodique. Sous l'action de la chaleur, il perd toute son eau avant de fondre.

— $(P^2O^6)^2Na^5H^3 + 20H^2O$. — Il s'obtient en traitant quatre molécules d'hypophosphate disodique par une molécule de carbonate de soude. Tables clinorhombiques, solubles dans environ 15 fois leur poids d'eau froide. Les solutions ont une réaction très acide et donnent par concentration du sel disodique, puis du sel monosodique. Les cristaux s'effleurissent à l'air en donnant le sel anhydre (Salzer, Joly) ([1495]).

B. Soc. Min. **9**-201-1886. — ([1488]) Salzer. An. Ch. Pharm. Liebig **187**-322-1877. — ([1489]) Joly et Dufet. C. R. **102**-1391-1886. — ([1490]) Traube. Zeit. Kryst. **22**-145-1895. — ([1491]) Dufet. B. Soc. Min. **9**-201-1886; **10**-77-1887. — ([1492]) Hanshofer. An. Ch. Pharm. Liebig. **194**-50-1878. — ([1493]) Salzer. An. Ch. Pharm. Liebig **194**-28-1878. — ([1494]) Salzer. An. Ch. Pharm. Liebig **211**-26-1882. — ([1495]) Joly. C. R. **102**-250 et 1391-1886. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Orthophosphate trisodique PO^4Na^3. — Ce sel a été signalé, pour la première fois, par Thomson [1496], qui l'a décrit comme une combinaison double de phosphate et de carbonate. Il s'obtient, le plus facilement, par déshydratation de ses hydrates. $D_{19,5} = 2,5111$ (Mohr) [1497]. A l'état fondu, il ne conduit pas l'électricité (Burckhardt) [1498]. Il est insoluble dans le sulfure de carbone (Arctowsky) [1499].

Orthophosphates trisodiques hydratés $PO^4Na^3 + 12H^2O$. — Ce sont les cristaux qui se déposent dans les conditions ordinaires, des solutions de phosphate trisodique (Graham) [1500]. Le phosphate trisodique prend naissance chaque fois qu'on fond l'acide phosphorique, les orthophosphates acides ou les pyrophosphates avec un excès de carbonate ou de soude caustique. Par voie humide, les orthophosphates acides sont également transformés en sel tribasique en présence d'un excès de soude. On peut aussi, suivant Dragendorff [1501], traiter directement le carbonate de soude par un excès de phosphore au rouge.

Les cristaux appartiennent, d'après Dufet [1502-1503] au système hexagonal. Ce sont des prismes à 6 pans dont le point de fusion est de 73°,40 (Richards et Churchill) [1504]. Densité du sel solide : 1,6445 (Dufet). Densité du sel liquide : 1,602 (Schiff) [1505-1506].

A 100°, le sel perd 53,19 pour 100 d'eau. Pour chasser la dernière molécule, il faut pulvériser la masse et chauffer à température plus élevée (Gerhardt) [1507]. Les indices de réfraction ont été donnés par Baker [1508]. La solubilité du sel dans l'eau est de 19,6 à 15°,5 (Graham). Pour la densité des solutions, voyez Schiff. Abaissement moléculaire du point de congélation, calculé pour le sel anhydre : 48,9 (Raoult) [1509]. Pouvoir réfringent moléculaire : 64,8 (Doumer) [1510].

Tous les acides agissent sur les solutions de phosphate trisodique en s'emparant d'une partie de la base ; la simple évaporation des solutions, dans une atmosphère d'acide carbonique, suffit pour déterminer la formation de phosphate disodique (Rammelsberg). Les solutions concentrées, traitées par du soufre divisé, donnent de même du phosphate dibasique avec formation de polysulfure et d'hyposulfite. Si l'on prolonge longtemps l'action du soufre, le sel dibasique paraît lui-même décomposé : on tend à la formation du sesquiphosphate (Filhol et Senderens) [1511]. L'anhydride sulfureux liquéfie rapidement les cristaux de phosphate en les transfor-

[1496] Thomson. Annals of Philosophy **26**-381-1825. — [1497] Mohr. Am. J. Sc. (3)-**14**-281-1877 — [1498] Burckhardt. Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft (2)-**6**-212. — [1499] Arctowsky. Z. anorg. Chem. **6**-255-1894. — [1500] Graham. An. Ph. Ch. (2)-**58**-88-1835. — [1501] Dragendorff. Chem. Centr. Bl. 865-1861. — [1502] Dufet. B. Soc. Min. **10**-77-1887. — [1503] Rammelsberg. J. prakt. Chem. **94**-237-1865. — [1504] Richards et Churchill. Chem. N. **79**-149-1899. — [1505] Schiff. An. Ch. Pharm. Liebig **113**-183-1860 ; **112**-88-1859. — [1506] Joule et Playfair. J. Chem. Soc. **2**-401-1845. — [1507] Gerhardt. J. Pharm. Ch. (3)-**12**-57-1847. — [1508] Baker. J. Chem. Soc. **47**-555-1885. — [1509] Raoult. C. R. **98**-510-1884. — [1510] Doumer. C. R. **110**-41-1890. — [1511] Filhol et Senderens. C. R.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

mant en un mélange de bisulfite et de phosphate acide PO^4NaH^2 (Gerlandt) ([1512]).

En solution, d'après Schields ([1513]), le phosphate trisodique serait hydrolysé presque complètement en soude et phosphate disodique ([1513 *a* et *b*]).

La conductibilité des solutions a été indiquée par Walden ([1514]).

— $PO^4Na^5 + 7H^2O$. — Ce sel, entrevu par Baker ([1508]), a été préparé par Hall ([1515]) en faisant cristalliser une solution comprenant 100^{gr} de phosphate ordinaire dans 100^{gr} de soude caustique.

— $PO^4Na^5 + 10H^2O$. — Rammelsberg ([1503]) l'a préparé en faisant cristalliser les cristaux d'un jaune-rougeâtre obtenus par évaporation des eaux mères provenant de la fabrication du carbonate de soude. (Voyez combinaison double de phosphate et de fluorure.) L'existence de ce sel a été confirmée par Baker qui a observé sa formation au microscope. Octaèdres, isomorphes du vanadate correspondant.

Orthophosphate disodique PO^4Na^2H. — Il résulte de la déshydratation du phosphate commercial à 100°. La déshydratation sur l'acide sulfurique est plus lente, mais complète.

Masse à saveur légèrement salée, se transformant sous l'action de la chaleur en pyrophosphate ([1517–1518]). $D = 2{,}22$ (Schiff) ([1519]). Au contact de l'air, il absorbe rapidement la vapeur d'eau en se transformant en hydrate à $7H^2O$ (Blücher) ([1520]). Mis au contact de l'eau, il se prend d'abord en une masse dure qui retient 36,5 pour 100 d'eau et se dissout ensuite avec dégagement de chaleur (Pfaundler) ([1521]).

La solubilité a été étudiée par Poggiale ([1522–1523]).

ORTHOPHOSPHATE DISODIQUE HYDRATÉ $PO^4Na^2H + 12H^2O$
(Phosphate de soude commercial)

Le phosphate disodique existe dans le sang des animaux et en quantité assez abondante dans l'urine des carnivores. C'est de ce dernier liquide que Haupt put l'isoler pour la première fois en 1740; il le décrivit sous le nom de *sel mirabile perlatum*. En 1787, Pearson l'introduisit en médecine ([1516]).

Préparation. — Ce sel, qu'on obtient en saturant l'acide phosphorique par du carbonate de soude jusqu'à réaction fortement alcaline (Mitscherlich) ([1525]), se prépare industriellement à partir du phosphate des

96-1051-1883. — ([1512]) Gerlandt. J. prakt. Chem. (2)-**4**-132-1871. — ([1513]) Shields. Z. Ph. Chem. **12**-176-1893. — ([1515 *a*]) Bemmelen. Ber. Chem. Gesell. **12**-1675-1879. — ([1513 *b*]) Kossel. Centr. Bl. 449-1879. — ([1514]) Walden. Z. ph. Chem. **1**-548-1887. — ([1515]) Hall. J. Chem. Soc. **51**-94-1887. — ([1516]) Roscoe et Schorlemmer. Treatese of Chemistry. — ([1517]) Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **76**-1-1849. — ([1518]) Clark. J. Chem. Ph. Schweig **57**-428-1829. — ([1519]) Schiff. An. Ch. Pharm. Liebig **109**-325-1859. — ([1520]) Blücher. An. Ph. Chem. Pogg. **50**-541-1840. — ([1521]) Pfaundler. Ber. Chem. Gesell. **4**-775-1871. — ([1522]) Poggiale. C. R. **18**-1191-1844. — ([1423]) Mülder. Scheikund. Verhandel. Rotterdam 1864. — ([1525]) Mitscherlich. An. Ch. Ph. (2)-**19**-389-1821. — ([1526]) Fredault et Destrem.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

os ou des phosphates naturels. Le phosphate de chaux est transformé en phosphate bicalcique ou même en phosphate acide [1526] qu'on décompose ensuite par le carbonate de soude. Même lorsque, pour effectuer la transformation du phosphate tricalcique en sel di ou monocalcique, on emploie de l'acide sulfurique arsenical, le phosphate de soude obtenu est tout à fait exempt d'arsenic (Anthon) [1527].

D'après Jean, on peut aussi chauffer une molécule de phosphate de chaux avec trois molécules de sulfate de soude en présence de charbon [1528]. Boblique [1529] recommande de passer par l'intermédiaire du phosphate de fer, obtenu en chauffant le phosphate de chaux avec des minerais de fer dans un haut-fourneau. Le phosphate de fer est ensuite broyé et chauffé avec un mélange de sulfate et de charbon. Il se forme un mélange de sulfure double de fer et de sodium insoluble et de phosphate alcalin qu'on lessive à l'eau [1530 à 1538].

Propriétés physiques. — Prismes clinorhombiques de 67° 56′ [1525 et 1539 à 1541], dont la densité est, d'après Dufet, 1,5313 [1550 et 1554 à 1557]. A l'air, les cristaux s'effleurissent et se transforment successivement en hydrate à $7\,H^2O$ et en sel anhydre. La formation transitoire de l'hydrate à $7\,H^2O$ est facile à mettre en évidence par suite de la différence de tension des deux hydrates. A 20°,7 la tension du sel à $12\,H^2O$ est de 14^{mm}, celle du sel à $7\,H^2O$ de 9^{mm} (Debray) [1542 à 1547].

Sous l'action progressive de la chaleur, le sel fond en augmentant considérablement de volume et en se transformant en hydrate à $7\,H^2O$. Il devient anhydre au-dessous de 100°, puis se transforme en pyrophosphate vers 300° [1548]. PF [1549—1550 et 1550 *a*] : 40° à 41° (Mulder-Marx) [1551]. La chaleur spécifique du phosphate de soude [1552] et la chaleur latente de fusion [1553] ont été étudiées par Person ; le coefficient de dilatation par Dewar [1554], et les indices de réfraction par Dufet.

B. Soc. Chim. (2)-**27**-499-1877. — [1527] Anthon. Rep. für Pharm. **59**-338-1857. — [1528] Jean. C. R. **66**-801 et 918-1868. — [1529] Boblique. B. Soc. Chim. (2)-**5**-247-1866. — [1530] Blum. Chem. Centr. Bl. 402-1887. — [1531] Way. Ber. Chem. Gesell. **5**-501-1872. — [1532] Weldon. Ber. Chem. Gesell. **10**-1976-1877. — [1533] Williams. Chem. Centr. Bl. 544-1881. — [1534] Lauenstein. Ber. Chem. Gesell. **12**-1562-18-1879. — [1535] Neustadl. Polyt. J. Dingler **159**-441-1861. — [1536] Drevermann. Polyt. J. Dingler **244**-228-1882. — [1537] Imperatori. Brevet. Ber. Chem. Gesell. **19**-190 et 634-1886. — [1538] Maltzan. Brevet. Ber. Chem. Gesell. **19**-636-1886. — [1539] Brooke. Annals of Philosophy **22**-286-1823. — [1540] De Senarmont. An. Ch. Ph. (3)-**33**-391-1851. — [1541] Dufet. B. Soc. Min. **10**-77-1890. — [1542] Debray. C. R. **66**-194-1868. — [1543] Müller et Erzbach. Ber. Chem. Gesell. **20**-137-1887 ; Z. ph. Chem. **19**-154-1896. — [1544] Lescœur. An. Ch. Ph. (6)-**21**-548-1890. — [1545] Hortsmann. An. Ch. Pharm. Liebig. supplément. **8**-112-1870. — [1546] Frömein. Z. ph. Chem. **1**-5 et 362-1887. — [1547] Pfaundler. Ber. Chem. Gesell. **4**-773-1871. — [1548] Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **76**-1-1849. — [1549] Person. An. Ch. Ph. (3)-**27**-250-1849. — [1550] Kopp. An. Ch. Pharm. Liebig **93**-129-1855. — [1550 *a*] Baur. Z. ph. Ch. **18**-180-1895. — [1551] Mulder-Marx. Handb. der anorg. Chemie. Gmelin. Heidelberg 1878 — [1552] Person. C. R. **23**-162-1846. — [1553] Person. C. R. **29**-300-1849. — [1554] Dewar. Chem. N. **85**-289-1902. — [1555] Schiff. An. Ch. Pharm. Liebig **112**-88-1859. — [1556] Stolba. J. prakt. Chem. **97**-505-1866. — [1557] Joule et Playfair. J. Chem. Soc. **2**-405-1845. —

[*V. THOMAS.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le phosphate de soude se dissout assez bien dans l'eau [1358 à 1362]. La *densité des solutions* a été indiquée par Wankhyn [1363-1364].

Les solutions se sursaturent avec une grande facilité [1365]. Voyez pour les propriétés des solutions sursaturées [1366], la chaleur spécifique des solutions [1367], la viscosité [1368], le pouvoir réfringent [1369], la conductibilité [1370], l'abaissement moléculaire du point de congélation [1371 et 1372], les points d'ébullition [1373].

La dissolution du phosphate de soude se fait toujours avec un abaissement considérable de température [1374-1375]. D'après Rüdorff, en mélangeant 14 parties de sel avec 100 parties d'eau à 10°,8, on obtient un abaissement de température de 7°. Ditte [1376] a observé un abaissement d'environ 18° en mélangeant, au mortier, parties égales de nitrate d'ammoniaque et de phosphate de soude.

Propriétés chimiques. — Le déplacement de l'acide phosphorique, dans les solutions de phosphate de soude, se fait, comme l'ont montré Berthelot et Longuinine [1378] avec une grande facilité. Il est très vraisemblable que ce déplacement a déjà lieu avec l'acide carbonique, ce qui expliquerait la grande solubilité de ce gaz dans les solutions de phosphate de soude. Des nombreuses recherches, effectuées sur ce sujet [1379 à 1385], il résulte que le coefficient d'absorption croît avec la concentration, mais ne lui est pas proportionnel. Avec l'acide acétique, il y a formation de phosphate acide [1384]; avec les acides forts, il se forme aussi du phosphate acide, mais en présence d'un excès acide, le déplacement peut être total [1385-1386].

D'après Frébault et Destrem [1387], les solutions de phosphate de soude décomposent les carbonates de baryte, de chaux, de magnésie, de zinc et de manganèse. A froid, il y a formation de sesquicarbonate, à chaud formation de carbonate neutre et dégagement d'acide carbonique [1388]. Elles décomposent également le chlorhydrate d'ammoniaque (Rose) [1389] et attaquent lentement le verre : si l'on évapore une solution qu'on a fait bouillir pendant trois semaines dans du verre, il se dépose de petites

[1358] Mulder. Scheikund. Verhandel. Rotterdam 1864. — [1359] Ferein. Vierteljahresschrift für Praktische Pharmacie **7**-244-1858. — [1360] Poggiale. J. Pharm. Ch. (3)-**44**-275-1865. — [1361] Neese. Russland. Zeit. Pharm. **1**-101-1862. — [1362] Müller. J. prakt. Chem. **80**-201-1860; **95**-52-1865. — [1363] Wankhyn. An. Ch. Pharm. Liebig **108**-70-1858; Schiff. **109**-325-1859; Wankhyn. **110**-92-1859. — [1364] Michel et Kraft. An. Ch. Ph. (3)-**41**-482-1854. — [1365] Tomlinson. Chem. N. **18**-2-1868. — [1366] Thomsen. J. Chem. Soc. **35**-196-1879. — [1367] Marignac. Ar. Sc. Ph. nat. (2)-**55**-115-1876. — [1368] Nicol. J. Chem. Soc. **51**-389-1887. — [1369] Doumer. C. R. **110**-41-1890. — [1370] Walden. Z. ph. Ch. **1**. 529-1887. — [1371] Raoult. C. R. **98**-508-1884. — [1372] Weber. An. Ph. Chem. Pogg. **123**-337-1864. — [1373] Legrand. An. Ch. Ph. (2)-**59**-425-1855. — [1374] Rüdorff. Ber. Chem. Gesell. **2**-68-1869. — [1375] Berthelot et Longuinine. C. R. **81**-1011-1875. — [1376] Ditte. C. R. **90**-1283-1880. — [1378] Berthelot et Longuinine. An. Ch. Ph. (5)-**9**-56-1876. — [1379] Pagenstecher. Rep. für Pharm. **72**-518-1840. — [1380] Liebig. An. Ch. Pharm. Liebig **62**-349-1847; **79**-112-1851. — [1384] Fernet. Thèse-Paris 1858. — [1382] Heidenhain et Gothar Meyer. An. Ch. Pharm. Liebig Beibl. **2**-157-(1862-65). — [1383] Marchand. J. prakt. Chem. **37**-321-1846. — [1384] Fresenius. An. Ch. Pharm. Liebig. **86**-216-1853. — [1385] Henry et Soubeyran. J. Pharm. Ch. (2)-**11**-450-1825. — [1386] Thomas. J. Chem. Soc. **33**-27-1878. — [1387] Frébault et Destrem. B. Soc. Chim. (2)-**27**-499-1877. — [1388] Joly. C. R. **103**-1197-1886. — [1389] Gmelin. Handbuch der

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

lamelles soyeuses. Ces lamelles correspondent à la composition $PO^4Na^2H + 12H^2O$ du sel ordinaire. Par recristallisation, elles se transforment en phosphate cristallisé sous la forme normale (Graham) [1589].

Le soufre attaque les solutions de phosphate de soude, il y a formation de sulfure et d'hyposulfite, en même temps que tend à se produire du sesquiphosphate de soude (Filhol et Senderens) [1590].

Analyse. — La teneur en eau du sel ayant été discutée, de nombreuses analyses ont été publiées. Les analyses de Malaguti, qui avaient conduit ce chimiste à indiquer pour le phosphate de soude 15 molécules d'eau de cristallisation, sont certainement entachées d'erreur [1591 à 1597].

Il existe d'autres *hydrates* :

— $PO^4Na^2H + 7H^2O$. — Ce sel résulte de la dissociation de l'hydrate précédent (Debray, Lescœur). Il a été obtenu par Clark [1598] en faisant cristalliser une solution de phosphate au voisinage de 33° ou, d'après Dufet, au-dessus de 30°; il forme des cristaux clinorhombiques de 79° 48'. D : 1,6789 (Dufet). Suivant Muller-Erzbach, il fournirait par déshydratation le sel à $2H^2O$.

— $PO^4Na^2H + 2H^2O$. — Orloff [1599] a obtenu cet hydrate en faisant cristalliser dans l'eau un mélange de bromate et de phosphate acide à une température comprise entre 40° et 45°. Cristaux probablement rhomboédriques, assez stables à l'air et qui perdent 25,52 pour 100 de leur poids sous l'action de la chaleur. $D_{15} = 2,066$.

Orthophosphate monosodique PO^4NaH^2. — L'existence du phosphate monosodique a été indiquée par Berzélius [1597] qui l'obtenait en traitant par l'alcool une solution de phosphate dans l'acide phosphorique. On l'obtient anhydre en séchant à 100° le sel hydraté. A 190°-200°, il se transforme en pyrophosphate acide; au rouge, il se forme du métaphosphate (Graham) [1600].

— $PO^4Na^2H^2 + H^2O$. — Cet hydrate a été obtenu par Mitscherlich [1601] en ajoutant de l'acide phosphorique à une solution de sel neutre jusqu'à ce qu'elle ne précipite plus par le chlorure de baryum. On peut aussi, suivant Schwarzenberg [1602], décomposer le phosphate neutre par l'acide azotique et précipiter par l'alcool. Joly et Dufet l'ont obtenu en chauffant l'hydrate à $2H^2O$ à 100° en vase clos [1603]. Prismes orthorhombiques de 95° 56' [1603-1604]. D'après Mitscherlich et Scacchi, le sel serait dimorphe. L'autre forme, également orthorhombique, dérive d'un prisme de 78° 30'

anorg. Chem. Heidelberg, 1878. — [1590] Filhol et Senderens. C. R. **96**-1051-1883. — [1591] Clark. J. Chem. Pharm. Schweig **57**-455-1829. — [1592] Fresenius. An. Ch. Pharm. Liebig **55**-109-1845; **48**-115-1843. — [1593] Malaguti. C. R. **15**-229-1842. — [1594] Longchamp. C. R. **15**-66-1842. — [1595] Marchand. J. prakt. Chem. **46**-172-1849. — [1596] Lescœur. An. Ch. Ph. (6)-**21**-548-1890. — [1597] Berzélius. An. Ch. Ph. (2)-**2**-151-1816. — [1598] Clark. Edimburg. J. of Sc. **7**-298. — [1599] Orloff. J. Soc. Phys. Ch. russe **27**-184-1896. — [1600] Graham. An. Ch. Ph. (2)-**58**-188-1835. — [1601] Mitscherlich. An. Ch. Ph. (2)-**19**-350-1821. — [1602] Schwarzenberg. An. Ch. Pharm. Liebig **65**-135-1848. — [1603] Joly et Dufet. C. R. **102**-1391-1886. — [1604] Scacchi. An. Ph. Chem. Pogg. **109**-369-

[*V. THOMAS.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Les cristaux, solubles dans l'eau, sont insolubles dans l'alcool. D ([1605-1606]) : 2,0547 (Dufet). A 100°, le sel devient anhydre; à 210°, il donne du pyrophosphate; au-dessus de 240°, il donne un mélange de métaphosphate insoluble et de trimétaphosphate (Knorre) ([1607]).

— $PO^4NaH^2.2H^2O$. — Une solution chaude de phosphate monosodique, de densité un peu supérieure à 1,5 laisse déposer, par refroidissement, des cristaux octaédriques du sel dihydraté; les cristaux dérivent d'un prisme orthorhombique de 95° 6'. D. 1,9096. PF : 60°. Les cristaux présentent l'hémiédrie holoaxe; ils sont très solubles dans l'eau (Joly et Dufet, Dufet). Voyez pour le pouvoir réfringent des solutions ([1608]); pour l'abaissement du point de congélation ([1609]); pour la conductibilité des solutions ([1610]). Les autres propriétés des solutions de phosphate mono, di ou trisodiques ont été étudiées par Van Bemmelen ([1611 à 1613 et 1611 a]).

Sesquiphosphate de sodium $P^2O^8Na^3H^5$. — Il s'obtient par déshydratation des hydrates à 110°.

L'hydrate $P^2O^8Na^3H^5 + 3H^2O$ a été signalé pour la première fois par Filhol et Senderens ([1616-1617]) qui l'obtenaient en neutralisant exactement au tournesol l'acide phosphorique par de la soude.

L'hydrate $P^2O^8Na^3H^5 + 3H^2O$ est en cristaux clinorhombiques, se déposant par concentration des solutions sur l'acide sulfurique; ils sont très solubles dans l'eau et légèrement déliquescents.

L'hydrate $P^2O^8Na^3H^5$, $15H^2O$ cristallise en concentrant les solutions dans un courant d'air à température ordinaire.

— $P^2O^8NaH^5$. — Ce sel est obtenu par le mélange, en proportions moléculaires, du phosphate monosodique et de l'acide orthophosphorique ([1618]). La liqueur laisse, par concentration et refroidissement, déposer des cristaux. PF : 131° (Standenmeyer). D'après Giran ([1619]), ce phosphate constitue le produit d'altération de l'acide métaphosphorique commercial. Il est déliquescent et très soluble dans l'eau.

Le sel hydraté $P^2O^8NaH^5 + H^2O$ fut obtenu par Salzer en évaporant une solution d'acide pyrophosphorique ordinaire avec de la soude en quantité calculée pour la formation du pyrophosphate $P^2O^7NaH^5$. Le sel devient anhydre à 120° ([1620]).

PYROPHOSPHATE NEUTRE DE SODIUM $P^2O^7Na^4$

C'est le produit de déshydratation du phosphate ordinaire sous l'action de la chaleur (Berzélius) ([1621]). Blum ([1622]) le prépare facilement en chauffant

1860. — ([1605]) Schiff. An. Chem. Pharm. Liebig **112**-88-1859. — ([1606]) Dufet. B. Soc. Min. **10**-77-1887. — ([1607]) Knorre. Z. anorg. Ch. **24**-369-1900. — ([1608]) Doumer. C. R. **110**-41-1890. — ([1609]) Raoult. C. R. **98**-510-1884. — ([1610]) Walden. Z. ph. Ch. **1**-548-1887. — ([1611]) Van Bemmelen. Ber. Chem. Gesell. **12**-1675-1879. — ([1611 a]) Zecchini. Atti. ac. Lincei (5)-**2**-31-1893. — ([1612]) Graham. An. Ch. Ph. (3)-**13**-216-1844. — ([1613]) Hinteregger. Ber. Chem. Gesell. **12**-1619-1879. — ([1614]) Toeras. Ber. Chem. Gesell. **15**-2452-1882. — ([1615]) Kossel. Zeit. Physiologische Chem. **3**-207-1879. — ([1616]) Filhol et Senderens. C. R. **93**-588-1881; **94**-649-1882. — ([1617]) Joulie. C. R. **134**-604-1902. — ([1618]) Standenmeyer. Z. anorg. Chem. **5**-395-1894. — ([1619]) Giran. C. R. **134**-711-1902. — ([1620]) Salzer. Ar. der Pharm. **232**-568-1694. — ([1621]) Berzélius. An. Ch. Ph. (2)-**2**-151-1816. — ([1622]) Blum. Chem. Centr.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

deux molécules de chlorure de sodium et une molécule d'acide orthophosphorique. D'après Margueritte (1625), on peut le préparer également, par voie sèche, à partir du chlorure de sodium et d'un pyrophosphate métallique, ceux de plomb, de zinc, par exemple. Poudre très hygrométrique, fusible au voisinage de 880° (Carnelley) (1624) en un verre incolore qui, par refroidissement, se prend en masse cristalline. Voyez aussi Lechatelier (1625). $D_{17} = 2{,}3815$ (1626-1627). Au contact de l'air, il s'hydrate et donne le sel à $10\,H^2O$ (Blücher) (1628). Chaleur spécifique du sel fondu entre 17° et 98° : 0,22853 (Regnault) (1629). La solubilité est moindre que celle du phosphate de soude ordinaire (1630). La solution a une réaction fortement alcaline même à la phtaléine (Knorre) (1631).

Chauffé dans un courant d'hydrogène, le pyrophosphate se transforme en orthophosphate (Struve) (1632). Au rouge blanc, la vapeur d'eau le décompose avec formation d'orthophosphate et dégagement d'hydrogène phosphoré. Chauffé dans un courant de sulfure de carbone, il se transforme en une masse blanchâtre dont la composition correspond à la formule $2\,PO^3Na + Na^2S$; en même temps il se dégage du soufre (Müller) (1633). Chauffé avec du sel ammoniac, il donne de l'ammoniac, du chlorure de sodium et du métaphosphate (1634). D'après Rose (1635), en présence d'un excès de chlorure d'ammonium, il y aurait formation de pentachlorure de phosphore. Le chlore le transforme en chlorure de sodium et métaphosphate (Jamieson). Le courant électrique décompose le pyrophosphate avec mise en liberté d'oxygène, de phosphore et d'oxyde Na^2O, celui-ci pouvant ultérieurement réagir sur le phosphore mis en liberté (Burckhard) (1636). Chaleur de dissolution : + 11 850^{cal} (Thomsen) (1637).

L'hydrate $P^2O^7Na^4.10\,H^2O$ s'obtient par évaporation des solutions de pyrophosphate neutre ; ce sel est en cristaux clinorhombiques de 76°,16′ (1638 à 1640). $D = 1{,}851$ (Dufet) (1640 à 1642).

D'après Scacchi, les cristaux sont hémièdres. A l'air sec, ils perdent toute leur eau (Blücher) (1643). Le sel se dissout bien dans l'eau (1650). En solution, il se transforme déjà à l'ébullition, d'après Graham, en orthophosphate disodique; cette hydratation ne se ferait, d'après Stromeyer (1644), que sous l'influence des acides (acides phosphorique, azotique, sulfurique, acétique). Suivant la quantité d'acide employé, la solution

Bl. 402-1887. — (1625) Margueritte. Polyt. Centr. Bl. 1459-1855. — (1624) Carnelley. J. Chem. Soc. **33**-275-1878. — (1625) Le Chatelier. C. R. **118**-711-1894. — (1626) Mohr. Am. J. Sc. (3)-**14**-285-1877. — (1627) Schroeder. Dictigkeit Messungen. 1875. — (1628) Blücher. An. Ph. Chem. Pogg. **50**-541-1840. — (1629) Regnault. An. Ch. Ph. (3)-**1**-129-1841. — (1630) Poggiale. J. Pharm. Ch. (5)-**44**-273-1863. — (1631) Knorre. Z. angewandte Ch. **5**-659-1892. — (1632) Struve. J. prakt. Ch. **79**-350-1860. — (1633) Schneider. An. Ph. Chem. Pogg. **127**-488-1866. — (1634) Jamieson. An. Ch. Pharm. Liebig **59**-350-1846. — (1635) Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **74**-562-1849. — (1636) Burckhard. Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft. **5**-595-1870. — (1637) Thomsen. Therm. Untersuch. Leipzig 1882. — (1638) Scacchi. An. Ph. Chem. Pogg. **109**-365-1860. — (1639) Handl. Sitz. Akad. Wien. **32**-250-1858. — (1640) Dufet. B. Soc. Min. **9**-201-1886; **10**-77-1887. — (1641) Mohr. Am. J. Sc. (3)-**14**-281-1877. — (1642) Joule et Playfair. J. Chem. Soc. **2**-401-1845. — (1643) Blücher. An. Ph. Chem. Pogg. **50**-541-1840. — (1644) Stromeyer. J. Chem. Ph. Schweig **58**-125-1830. — (1645) Watson.

[V. THOMAS.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

renferme des orthophosphates di- ou monosodique, ou de l'acide orthophosphorique libre (Watson) [1645]. Par ébullition avec du chlorhydrate d'ammoniaque, les solutions de pyrophosphate ne sont pas décomposées, contrairement aux données de Jamieson; par évaporation, le sel cristallise sans aucune altération (Winckler) [1646], (Uelsmann) [1647]. Par ébullition avec du soufre, on obtient du pyrophosphate acide, du sulfure et de l'hyposulfite, mais on n'obtient pas d'orthophosphate comme l'avait mentionné Girard [1648-1649]. Le brome, l'iode, le chlore donnent des réactions analogues. L'abaissement du point de congélation a été étudié par Raoult [1650], le pouvoir réfringent par Doumer [1651], et la conductibilité des solutions par Walden [1652].

Pyrophosphate acide de sodium $P^2O^7Na^2H^2$. — Graham [1653] l'obtenait en chauffant, quelques heures, à 190°-200° le phosphate acide $PO^4H^2Na^2$. On le prépare plus facilement encore en dissolvant le sel neutre dans de l'acide acétique glacial et en précipitant par l'alcool (Schwarzenberg) [1654].

Poudre blanche cristalline, facilement soluble dans l'eau en donnant une solution à réaction acide. Le sel, sous l'action de la chaleur, perd la moitié de son eau et laisse un résidu de tétraphosphate $P^4O^{13}Na^4H^2$ (Fleitmann et Henneberg) [1655]. Par calcination, il laisse un résidu de métaphosphate. Il existe plusieurs hydrates.

— $P^2O^7Na^2H^2.6H^2O$. — La solution de pyrophosphate laisse déposer par concentration des prismes clinorhombiques [1657] de 61°8′. D = 1,8618 (Dufet) [1640]. D'après Knorre [1656], on obtient facilement cet hydrate en ajoutant à une solution chaude de pyrophosphate commercial de l'acide azotique jusqu'à coloration rouge au méthylorange.

Les solutions, neutres au méthylorange et à la phtaléine, ne s'altèrent pas, même à l'ébullition. Le soufre, le brome et l'iode sont sans action sur elles (Salzer) [1658].

— $P^2O^7Na^2H + H^2O$ (?). — Salzer [1658] l'a obtenu par concentration d'une solution renfermant un mélange de sel neutre et de sel acide. Croûtes cristallines solubles dans un peu plus de trois fois leur poids d'eau. Ce sel ne perd pas d'eau à 100°; entre 170° et 190° il perd 6,6 à 6,9 pour 100 d'eau, le reste, à température beaucoup plus élevée, en donnant du tétraphosphate $P^4O^{13}Na^6$ (voy. *Orthophosphate* $(PO^4)^2H^5Na^3$).

— $P^2O^7Na^2H + 6$ ou $7H^2O$ (?). — Il a été obtenu comme le précédent, il se transforme à 100° en sel monohydraté (Salzer).

— $P^2O^7Na^2H + 5{,}4H^2O$. — Ce sel perd toute son eau sur l'acide

J. Soc. Chem. Ind. **11**-224-1892. — [1646] Winckler. Rep. für Pharm. **36**-100-1820. — [1647] Uelsmann. Ar. der Pharm. (2)-**99**-143-1859. — [1648] Salzer. Ar. der Pharm. **231**-663-1893. — [1649] Girard. C. R. **56**-797-1863. — [1650] Raoult. C. R. **98**-510-1884. — [1651] Doumer. C. R. **110**-41-1890. — [1652] Walden. Z. ph. Chem. **2**-49-1888; **2**-548-1888. — [1653] Graham. An. Ch. Ph. (2)-**58**-88-1835. — [1654] Schwarzenberg. An. Ch. Pharm. Liebig **65**-139-1848. — [1655] Fleitmann et Henneberg. An. Ch. Pharm. Liebig **65**-139-1848. — [1656] Knorre. Z. anorg. Chem. **3**-256-1892. — [1657] Bayer. J. prakt. Chem. **106**-501-1869. — [1658] Salzer. Ar. der Pharm. **232**-368-1894. — [1659] Gerhardt C. R.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

sulfurique. Ce n'est pas, comme le pensait Gerhardt [1659], un pyrophosphate, mais un orthophosphate de formule $P^4O^{13}Na^6 + aq.$ [1660-1664].

— $P^2O^7NaH^3$. — Ce sel a été étudié par Salzer.

MÉTAPHOSPHATES DE SODIUM

On a décrit un grand nombre de métaphosphates dérivant d'acides $(PO^3H)^n$ plus ou moins complexes [1662 à 1680]. (Voy. aussi *Acides métaphosphoriques et métaphosphates de potassium.*)

— Sel A. — Le sel le plus anciennement connu paraît avoir été signalé par Mitscherlich, qui l'obtenait par la fusion ignée du phosphate acide de soude. Graham, dans ses mémorables travaux sur les acides phosphoriques, a montré nettement que le sel obtenu ainsi, soit en partant du phosphate monosodique, soit en partant du sel de phosphore, appartenait à la série méta. Le même sel prend naissance en chauffant un temps suffisant le pyrophosphate de soude.

Quel que soit le mode de préparation employé, *il faut refroidir très rapidement la masse fondue.* On obtient alors une matière amorphe, vitreuse, facilement soluble dans l'eau et attirant l'humidité atmosphérique, en se recouvrant d'une couche de pyrophosphate $P^2O^7Na^2H^2$. En solution, la même transformation s'opère rapidement au voisinage de 40°. Ce composé est désigné, en général, sous le nom de *sel de Graham.* D'après les données de Tammann, il appartiendrait à la série des *hexamétaphosphates* ou à une série polymérique, car il fournit un sel mixte avec l'ammoniaque, de formule $P^6O^{18}NaAm^5$; il est à peu près certain cependant qu'il représente un mélange de plusieurs sels. Comme le borax, ce sel peut dissoudre un grand nombre d'oxydes métalliques, ce qui le fait employer pour les essais au chalumeau (*perle au sel de phosphore*). Chaleur spécifique 0,212 (Kopp). $D_{10°,5} = 2,4756$ (Mohr).

— Sel B. — Graham en chauffant à 515° du phosphate de soude ordinaire ou du pyrophosphate $P^2O^7Na^2H^2$ a obtenu un métaphosphate, se différenciant immédiatement du précédent par son insolubilité dans l'eau. Madrell a pu reproduire très facilement cette modification, en évaporant une solution de nitrate de soude dans l'acide phosphorique

des travaux de chimie 12-1849. — [1660] Fleitmann et Henneberg. An. Ch. Pharm. Liebig **65**-328-1848. — [1661] Uelsmann. An. Ch. Pharm. Liebig **118**-99-1861. — [1662] Graham. An. Ph. Chem. (2)-**58**-88-1855. — [1663] Fleitmann. An. Ph. Chem. Pogg. **78**-233 et 361-1849. — [1664] Madrell. An. Ch. Pharm. Liebig **61**-53-1847; J. Chem. Soc. **3**-273-1846. — [1665] Fleitmann et Henneberg. An. Ch. Pharm. Liebig **65**-304-1848. — [1666] Lindboom. Ber. Chem. Gesell. **8**-122-1875. — [1667] Jawein et Tillot. Ber. Chem. Gesell. **22**-654-1889. — [1668] Tammann. Z. ph. Chem. **6**-125-1890; J. prakt. Chem. **153**-417-1891. — [1669] Mitscherlich. An. Ch. Ph. (2)-**19**-350-1821. — [1670] Knorre. Z. anorg. Ch. **24**-369-1900. — [1671] Daniell et Miller. An. Ph. Chem. Pogg. **64**-18-1845. — [1672] Hittorf. An. Ph. Chem. Pogg. **106**-337-1859. — [1673] Müller. An. Ph. Chem. Pogg. **127**-404-1866. — [1674] Jamieson. An. Ch. Pharm. Liebig **59**-350-1846. — [1675] Kopp. An. Ch. Pharm. Liebig. Beibl. **3**-1-(1864-1865). — [1676] Mohr. Am. J. Sc. (3)-**14**-281-1877. — [1677] Wiesler. Z. anorg. Ch. **28**-177-1901. — [1678] Ludert. Z. anorg. Chem. **5**-15-1893. — [1679] Tanatar. J. Soc. Phys. Chim. Russe **30**-99-1898. — [1680] Frank. Chem. Zeit. **22**-256-1898. — [1680 *a*] Zecchini. Atti Ac. Linci

[*V. THOMAS.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ordinaire. Le sel est connu, en général, sous le nom de *sel de Madrell*, et représente vraisemblablement le *monométaphosphate*, car il ne fournit pas de sel double. Le même sel prend encore naissance en chauffant fortement de la soude caustique en présence d'un léger excès d'acide phosphorique (Fleitmann) ou en portant rapidement au rouge un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et de pyrophosphate (Jamieson).

— Sel C. — Dans la déshydratation de l'orthophosphate acide, Tammann a pu obtenir un métaphosphate insoluble dans l'eau comme celui de Madrell, mais très nettement cristallisé, ce qui le distingue de ce dernier qui est amorphe.

— Sel D. — L'acide métaphosphorique vitreux, obtenu par déshydratation de l'acide orthophosphorique, neutralisé par le carbonate de soude, fournit d'abord, par concentration des solutions, de l'orthophosphate disodique à $12H^2O$. Des eaux mères, se déposent ensuite deux sels appartenant à la série méta. Le plus soluble paraît être identique au sel de Graham. Le moins soluble, par contre, se différencie des trois sels mentionnés ci-dessus. Il est en cristaux microscopiques renfermant 21,7 pour 100 d'eau (Tammann).

— Sel E. — Si l'on chauffe lentement et régulièrement du sel de phosphore, en évitant d'atteindre le point de fusion du sel, on lui fait perdre l'eau et l'ammoniac qu'il contient. La masse, refroidie lentement, finement pulvérisée, chauffée à nouveau et reprise par l'eau, fournit un résidu insoluble (sel de Madrell ou sel B), tandis que la solution laisse déposer par cristallisation de gros cristaux tricliniques (Kopp) de formule $PO^3Na.2H^2O$. On peut obtenir le même composé, d'après Knorre, en chauffant 6 heures à 300°, 60 gr. de phosphate disodique à 12 molécules d'eau avec 17 gr. de nitrate d'ammoniaque. Le sel se dissout dans 5 fois son poids d'eau à 15°, et représenterait, d'après Wiesler, un *trimétaphosphate*.

— Sel F. — En traitant par le sulfure de sodium les phosphates de cuivre, de zinc, de cobalt ou de manganèse, obtenus en chauffant un de leurs sels avec de l'acide phosphorique, on obtient une liqueur qui fournit un métaphosphate isomérique des précédents (Tammann). Il est en fines aiguilles microscopiques qui perdent leur eau à 100°. Ce sel représenterait un *dimétaphosphate* de formule $P^2O^6Na^2 + 2H^2O$. Il est soluble dans 7,2 fois son poids d'eau, insoluble dans l'alcool.

— Sel G. — Si, dans la préparation précédente, on remplace les sels de cuivre, de zinc, de cobalt et de manganèse, par les sels des métaux lourds (plomb, argent, baryum, bismuth et même cadmium), on obtient un phosphate différent appartenant vraisemblablement à la série des *hexamétaphosphates* insolubles (Tammann), et non à la série des tétramétaphosphates.

Tous les métaphosphates, chauffés au rouge avec de l'aluminium, sont réduits avec formation d'aluminate, de phosphure d'aluminium et de phosphore (Frank) ([1680]).

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Zecchini a étudié la réfraction moléculaire des métaphosphates ([1680 bis]).

—— $P^5O^{10}Na^5 + 10H^2O$. — Ce sel, dérivé de $(3PO^4H^3 - 2H^2O)$ et signalé par Schwarz, prend naissance en même temps que le tétraphosphate lorsqu'on chauffe un mélange de pyrophosphate et d'hexamétaphosphate (sel A) ([1681-1682]). On peut le préparer facilement en fondant ensemble 100 gr. de pyrophosphate neutre anhydre avec 50 à 55 gr. d'hexamétaphosphate (ou $75^{gr},1$ de sel de phosphore). Croûtes cristallines formées de cristaux vraisemblablement tricliniques, très solubles dans l'eau; la solution est alcaline; à l'ébullition, le sel se convertit en pyrophosphate. Il se combine facilement aux sels des métaux lourds en donnant une série de sels doubles du type $P^5O^{10}Na^3M''$.

—— $P^4O^{13}Na^6$. — Signalé par Fleitmann et Henneberg, ce sel a été obtenu cristallisé avec $18H^2O$. Le *sel anhydre* reste également comme résidu de la calcination du pyrophosphate $P^2O^7Na^3H$ de Salzer.

—— $P^4O^{13}Na^4H^2$. — Résidu de la calcination ménagée du pyrophosphate acide $P^2O^7Na^2H^2$.

—— $P^{10}O^{31}Na^{12}$. — Dérivé de $(10PO^4H^3 - 9H^2O)$ (Fleitmann et Henneberg).

—— $PO(NaO)(NaO^2)^2 + 6{,}5H^2O$. — Le phosphate trisodique réagit sur l'eau oxygénée, à basse température, en donnant une liqueur, qui, traitée par l'alcool, fournit des cristaux monocliniques, solubles dans l'eau avec formation d'eau oxygénée, correspondant à la formule d'un phosphate trisodique, dans lequel une partie de la soude est remplacée par du bioxyde de sodium (Petrenko) ([1683]).

—— $2PO^4Na^3.NaF.18$ ou $19H^2O$. — Les octaèdres rouges, obtenus dans les fabriques de soude, fournissent, par recristallisation, des cristaux d'une combinaison double de phosphate et de fluorure. D'après Baumgarten ([1684]), on peut obtenir cette combinaison en dissolvant du phosphate de soude et du fluorure de sodium dans une solution de soude caustique ou carbonatée. Les cristaux renferment 18 ou 19, quelquefois même $22H^2O$, et deviennent anhydres à 60°. Octaèdres cubiques, isomorphes avec la combinaison vanadique correspondante $n_D = 1{,}4519$ (Baker) ([1685]).

—— $PO^4Na^3.NaF.12H^2O$. — Cristaux obtenus par Briegleb, très vraisemblablement identiques aux précédents ([1686 à 1689]).

—— $P^2O^5.6Na^2O.18I^2O^5 + 5H^2O$. — Il a été obtenu par Chrétien ([1690]) en dissolvant de l'iodate de soude et de l'acide iodique dans une dissolution sirupeuse d'acide phosphorique.

(5)-**2**-51-1895. — ([1681]) Schwarz. Z. anorg. Chem. [**9**-249-1895. — ([1682]) Stange. Z. anorg. Chem. **12**-445-1896. — ([1683]) Petrenko. J. Soc. Phys. Chim. Russe **34**-204-1902. — ([1684]) Baumgarten. Dissertation über das Vorkommen des Vanadium in dem Œtznatron des Handel. Göttingen. 1865. — ([1685]) Baker. J. Chem. Soc. **47**-353-1885. — ([1686]) Mac Tear. Chem. N. **25**-55-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Thiophosphites de sodium P^2OS^2, $2Na^2O + 6H^2O$. — L'attaque du sulfure de phosphore P^4S^5 par une dissolution aqueuse de soude a fourni à Lemoine des aiguilles renfermant $P^2OS^2.2Na^2O + 6H^2O$. En substituant au sous-sulfure le sesquisulfure P^2S^3, il se forme les combinaisons suivantes : $P^2OS^2.2Na^2O + 5H^2O$; $P^2OS^2.5Na^2O + 4H^2O$; $P^2O^5.3Na^2O.3H^2S + 3H^2O$. Le composé $P^2OS^2.3Na^2O + 4H^2O$ est intéressant en ce qu'il représente un thiophosphite tribasique, qui n'a pas d'analogue dans la série des composés oxygénés [1691].

Thioorthophosphates de sodium. — Ces corps résultent de l'action du pentasulfure de phosphore sur les lessives de soude (Kubiersky)[1692].

— $PO^3S.Na^3 + 12H^2O$. — Découvert par Würtz [1693], qui l'obtenait en traitant le chlorosulfure de Sérullas $PSCl^3$ par un excès de soude moyennement concentrée. Ce corps est en lamelles très minces du système rhomboédrique (De la Provostaye) [1694], s'effleurissant à l'air, insolubles dans l'alcool, PF : 60° (Kubiersky). Les solutions aqueuses, très alcalines, sont décomposées à l'ébullition et par l'action des acides en acide phosphorique et hydrogène sulfuré. D'après Michaelis [1695], il y aurait en même temps formation d'acide phosphoreux et de soufre. Les halogènes réagissent sur la solution avec dépôt de soufre.

— $PO^2S^2Na^3 + 11H^2O$. — Prismes incolores à 6 pans, PF : 45° à 46°, donnant des solutions se sursaturant facilement. Ce sel, aussi bien à l'état solide qu'en solution, se transforme, à température peu élevée, en monothiophosphate, puis en phosphate ; par voie sèche il y a mise en liberté de soufre, par voie humide dégagement d'hydrogène sulfuré.

— $POS^3Na^3 + 10H^2O$. — En faisant réagir le pentasulfure de phosphore sur le sulfhydrate de sulfure de sodium, Kubiersky a obtenu ce composé en combinaison avec le dérivé disulfuré; la combinaison a pour formule : $PO^2S^2Na^3, 11H^2O + POS^3Na^3, 10H^2O$.

— PS^4Na^3. — Glatzel [1696] a pu observer la formation de ce composé dans l'action du pentasulfure de phosphore sur le sel marin.

Thiophosphate de sodium $P^2O^6SNa^4(2PO^3Na + Na^2S)$. — Il se forme, d'après Müller [1697], en chauffant le pyrophosphate $P^2O^7Na^4$ dans un courant de sulfure de carbone au rouge. Masse grise soluble dans l'eau, s'altérant très facilement à l'air. Le sel solide, humecté d'eau, s'échauffe, dégage de l'hydrogène sulfuré et se transforme en orthophosphate; même après addition d'acide acétique, sa solution aqueuse ne coagule pas l'albumine.

1872. — [1687] Rammelsberg. Sitz. Prüss. Akad. 680-1864 et 777-1880. — [1688] Thorpe. J. Chem. Soc. **25**-660-1872. — [1689] Brieglee. An. Ch. Pharm. Lieb. **97**-95-1856. — [1690] Chrétien. An. Ch. Ph. (7)-**15**-358-1898. — [1691] Lemoine. C. R. **93**-489-1881; **98**-45-1884. — [1692] Kubiersky. J. prakt. Chem. (2)-**31**-95-1885. — [1693] Würtz. An. Ch. Ph. (3)-**20**-472-1847. — [1694] De la Provostaye. An. Ch. Ph. (3)-**20**-482-1847. — [1695] Michaelis. An. Ch. Pharm Liebig. **164**-40-1872. — [1696] Glatzel. Z. anorg. Chem. **4**-186-1895. — [1697] Müller. An. Ph.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Sélénophosphate de sodium $PSe^3O Na^3.10H^2O$. — Il a été obtenu, par Muttmann et Clever [1698], dans l'action du triséléniure de phosphore sur la lessive de soude. Prismes vert pâle à éclat adamantin, facilement solubles dans l'eau.

—— $2TeO^3.2Na^2O.P^2O^5.9H^2O$. — Cette combinaison se dépose d'une solution renfermant $2PO^4H^3 + TeO^4H^2$, $2H^2O + 2NaOH$. Cristaux hexagonaux brillants [1699].

—— $P^3Na.3AzH^3$. — (Hugot). (Voy. *Phosphure de sodium*, p. 359.)

Amidophosphate de sodium $PO(AzH^2)(ONa)(OH)$. — Il se forme dans les mêmes conditions que le sel de potassium (Stokes) [1700].

Trimétaphosphimate de sodium. — Ce sel prend naissance dans l'action du chlorure de triphosphonitryle $P^3Az^3Cl^6$ sur la soude alcoolique. Pour le préparer, le mieux est de dissoudre 30 gr. de chlorure dans 150 gr. d'éther et d'agiter la liqueur avec une solution renfermant 100 gr. d'acétate de soude et 200 gr. d'eau. On connaît deux hydrates :

— $P^3Az^3O^6H^3Na^3 + H^2O$. — Se dépose par évaporation des solutions aqueuses à une température d'au moins 80°. Il se forme, par ébullition, de l'hydrate à $4H^2O$ avec une solution concentrée de nitrite de soude, ou par addition à une solution de trimétaphosphimate concentrée d'alcool bouillant ou d'acétate de soude. Aiguilles inaltérables à 100°.

— $P^3Az^3O^6H^3Na^3 + 4H^2O$. — C'est le sel qui cristallise des solutions à température ordinaire. Prismes orthorhombiques, perdant $3H^2O$ à 100°. A 20°, 100 parties d'eau dissolvent 18,3 parties de sel; à chaud, la solubilité est beaucoup plus grande. L'eau bouillante le décompose avec formation d'acides phosphorique et imidodiphosphorique. L'acide azotique fournit successivement, comme produits de décomposition, de l'acide diimidotriphosphimique, de l'acide imidotriphosphimique et de l'acide pyrophosphorique.

Amidodiimidotriphosphimate tétrasodique $P^3Az^3O^7H^4Na^4 + H^2O$. — Il s'obtient en dissolvant le sel précédent dans un excès de soude caustique : le sel cristallise par refroidissement. Ce composé se précipite aussi par addition d'alcool à une solution alcaline de trimétaphosphimate. Il est très instable et tend à se transformer en trimétaphosphimate.

Diimidotriphosphate trisodique $P^2O^8Az^2H^4Na^5$. — On l'a obtenu par double décomposition entre le sel d'argent et le chlorure de sodium. Prismes indistincts, très solubles dans l'eau.

—— $P^2O^8Az^2H^2Na^5$ (?). — Il s'obtient comme le précédent.

Imidodiphosphates de sodium $P^2O^6AzH^2Na^3$ et $P^2O^6AzHNa^4$.

Chem. Pogg. **127**-404-1866. — [1698] Muthmann et Clever. Z. anorg. Ch. **13**-191-1897. — [1699] Weinland et Prause. Ber. Chem. Gesell. **33**-1015-1900. — [1700] Stokes. Am. Chem. J.

[*V. THOMAS.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

— Ces corps, obtenus par double décomposition entre le sel d'argent et le chlorure de sodium, constituent des sirops épais incristallisables.

Tétraphosphimate tétrasodique $P^4O^8AzH^4Na + 2{,}5\,H^2O$ (?). — On l'a obtenu par neutralisation de l'acide par la soude caustique ou carbonatée. Petits prismes peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude. Par addition, à la solution aqueuse, d'acide acétique, il se dépose un sel granuleux, vraisemblablement un sel acide (Stokes) [1701].

Arséniure de sodium $AsNa^3$. — Hugot [1702] l'a préparé en faisant réagir l'arsenic sur le sodammonium et dissociant ensuite, dans le vide, vers 300°, le composé ammoniacal $AsNa^3.AzH^3$ primitivement formé. Le produit obtenu est amorphe et souillé d'une petite quantité d'amidure. Si l'on emploie, au lieu d'arsenic, de l'hydrogène arsénié, on arrive au même résultat.

Lebeau [1703] a obtenu l'arséniure à l'état de pureté et nettement cristallisé en chauffant ensemble un mélange d'arsenic et de sodium, et en épuisant le produit brut par l'ammoniac liquide. On élimine les dernières traces d'ammoniac dans un courant d'azote, et l'on obtient finalement de petits cristaux noirs et brillants.

— $AsNa^3$, AsH^3. — Ce composé a été décrit par Hugot.

Arsénites de sodium. — Les arsénites de soude sont peu connus, ils ont été étudiés par Pasteur, Filhol et Bloxam [1704 à 1706] ; mais les travaux de ces savants n'ont pu être confirmés récemment par Stavenhagen [1707]. Les sels sont en général amorphes, très facilement solubles dans l'eau. Leurs solutions s'oxydent lentement au contact de l'air (Frésénius) [1708], surtout en présence de sulfite [1707 a].

— $2As^2O^3.Na^2O$. — Il a été préparé en chauffant un excès d'acide arsénieux avec du carbonate de soude (Bloxam).

— $As^2O^3.Na^2O$. — C'est le produit qu'on obtient en chauffant de l'acide arsénieux avec un excès de carbonate de soude (Bloxam).

— $3As^2O^3.2Na^2O$. — Il a été obtenu, sous forme de cristaux prismatiques, par Bloxam, en évaporant au bain-marie une solution renfermant deux molécules de carbonate de soude et trois molécules d'acide arsénieux. Le composé cristallise difficilement.

— $As^2O^3.2Na^2O$. — Ce composé a été préparé par Pasteur.

— AsO^3Na^3. — C'est le seul arsénite qu'ait pu préparer Stavenhagen [1707]. Poudre blanche amorphe, obtenue en faisant digérer de la

[1701] Stokes. Am. Chem. J. **18**-629 et 780-1896 ; **20**-740-1898. — [1702] Hugot. C. R. **127**-555-1898. — [1703] Lebeau. B. Soc. Chim. (3)-**23**-250-1900. — [1704] Pasteur. J. Pharm. Ch. (3)-**13**-595-1848. — [1705] Filhol. J. Pharm. Ch. (3)-**14**-351-1848. — [1706] Bloxam. J. Chem. Soc. **15**-281-1862. — [1707] Stavenhagen. J. prakt. Ch. **159**-1-1895. — [1707 a] Jorisset. Z. ph. Ch. **23**-667-1897 ; Ber. Ch. Gesell. **30**-1951-1897. — [1708] Frésénius. An. Ch. Pharm. Liebig **93**-384-1855. — [1708 a] Walden. Z. ph. Ch. **2**-49-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

soude alcoolique avec un excès d'acide arsénieux et évaporant à 100° dans un courant d'hydrogène.

Walden ([1708 a]) a étudié la conductibilité des solutions d'arsénite.

Chaleur de formation pour $As^2O^5_{diss} + Na^2O_{diss}$: 13 800^{cal}; pour $As^2O^5_{diss} + 2\,Na^2O_{diss}$: 15 100^{cal}; $2\,As^2O^5_{diss} + Na^2O_{diss}$: 14 600^{cal} (Thomsen).

Orthoarséniates trisodiques AsO^4Na^3. — Il se prépare comme le phosphate correspondant (Graham) ([1710]). Il s'obtient anhydre par déshydratation des sels ci-dessous. Même au rouge, le sel retient toujours 0,47 pour 100 d'eau. $D_{21°}$: entre 2,8128 et 2,8577 (Stallo) ([1711]). Il existe plusieurs hydrates. L'hydrate $AsO^4Na^3 + 12H^2O$ se dépose, dans les conditions ordinaires, des solutions aqueuses d'arséniate trisodique ([1712]). Preis a observé sa formation, dans certaines conditions, par l'action de l'acide arsénieux sur le sulfure de sodium ([1713]). Cristaux appartenant au système hexagonal, isomorphes des cristaux de phosphate correspondant. D = 1,7593 (Dufet) ([1714 à 1717]). PF : 86°. A 15°,5, 100 parties d'eau dissolvent 28 parties de sel. Les solutions sont très alcalines et attirent rapidement l'acide carbonique de l'air. Pouvoir réfringent moléculaire 61,4 (Doumer) ([1718]).

— $AsO^4Na^3, 7H^2O$. — Baker ([1719]) a observé la formation de cet hydrate au microscope; il est isomorphe avec le vanadate correspondant.

— $AsO^4Na^3\,10H^2O$. — Il s'obtient en déshydratant le sel à $12H^2O$, au moyen de soude caustique (Hall).

— $AsO^4Na^3.4{,}5H^2O$. — Composé étudié par (Hall) ([1720]).

Orthoarséniate disodique AsO^4Na^2H. — C'est le produit de dessiccation à 100° des sels hydratés. L'oxyde de carbone le réduit en mettant du sodium en liberté (Stammer). Il existe plusieurs hydrates :

— $AsO^4Na^2H + 12H^2O$. — L'arséniate dibasique s'obtient facilement en saturant l'acide arsénique par un léger excès de carbonate de soude ([1721, 1722, 1722 a]). Il se forme par cristallisation des solutions à la température ordinaire. La teneur en eau a été discutée, mais est aujourd'hui certaine ([1724 à 1728]). Prismes clinorhombiques de 67°51′, efflorescents. D : 1,756 (Joule et Playfair) ([1717]); 1,6675 (Dufet) ([1714]); PF : 25° (Schiff) ([1715]).

Les solutions se sursaturent facilement (Tomlinson) ([1723]).

1888. — ([1710]) Graham. An. Ch. Ph. (2)-**58**-88-1835. — ([1711]) Stallo. Am. J. Sc. (5)-**14**-285-1877. — ([1712]) Kotschoubey. J. prakt. Chem. **49**-185-1850. — ([1713]) Preis. An. Ch. Pharm. Liebig **257**-178-1890. — ([1714]) Dufet. B. Soc. Min. **10**-77-1887. — ([1715]) Schiff. An. Ch. Pharm. Liebig **121**-88-1859. — ([1716]) Schiff. An. Ch. Pharm. Liebig **113**-185-1860. — ([1717]) Joule et Playfair. J. Chem. Soc. **2**-401-1845. — ([1718]) Doumer. C. R. **110**-41-1890. — ([1719]) Baker. J. Chem. Soc. **47**-555-1855. — ([1720]) Hall J. Chem. Soc. **51**-94-1887. — ([1721]) Frésénius. J. prakt. Ch. **56**-30-1852. — ([1722]) Mitscherlich. An. Ch. Ph. (2)-**19**-350 et 407-1821. — ([1722 a]) Wagner. Dingl. Polyt. J. **176**-134-1865. — ([1723]) Tomlinson. Chem. N. **18**-2-1868. — ([1724]) Lescœur. An. Ch. Ph. (6)-**21**-553-1890. — ([1725]) Gmelin. An. Ph. Chem. Pogg. **4**-157-1825. — ([1725 a]) Salkowski. J. pr. Ch. **104**. 129-1868. — ([1726]) Frésénius. J. prakt. Chem. **56**-30-1852. — ([1727]) Kotschoubey. J. prakt. Ch.

[V. THOMAS.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

— $AsO^4Na^2H + 7H^2O$. — Il a été signalé par Gmelin [1725]; ce sel s'obtient par dessiccation du précédent à l'air libre, à température ordinaire (Lescœur) [1724]. Il se forme encore lorsqu'on abandonne le sel effleuri du commerce sous une cloche, en présence de l'eau (Fleury) [1729]. Prismes clinorhombiques de 94°55. D = 2,3095 (Dufet) [1725 a].

Orthoarséniate monosodique AsO^4NaH^2. — Il s'obtient dans les mêmes conditions que le phosphate. L'acide arsénique, en solution concentrée, donne naissance au sel monosodique, lorsqu'on le traite par du chlorure ou du nitrate de sodium. Il donne deux hydrates :

— $AsO^4NaH^2 + H^2O$. — Dimorphe : prismes clinorhombiques de 75°32′, et prismes orthorhombiques de 101°32′. Ces derniers sont les mieux connus : D = 2,6700 (Dufet) [1714], 2,555 (Schiff) [1715].

— $AsO^4HNa^2 + 2H^2O$. — Prismes orthorhombiques de 94°55′, D = 2,3095. Ces deux hydrates sont isomorphes des phosphates correspondants [1714 et 1730].

L'arséniate monosodique est employé dans l'impression des tissus.

Sesquiarséniate de sodium $(AsO^4)^2Na^3H^3 + 3H^2O$. — Filhol et Senderens [1731] l'ont obtenu dans les mêmes conditions que le phosphate. Prismes clinorhombiques se dissolvant dans l'eau en donnant une solution neutre au tournesol. Ces solutions se décomposent facilement en laissant déposer un sel acide.

Pyroarséniate de sodium $As^2O^7Na^4$. — C'est le résidu de la calcination de l'arséniate disodique ordinaire (Mitscherlich) [1732]. En solution, il se transforme en arséniate disodique (Walden) [1732 a].

Métaarséniate de sodium AsO^3Na. — Il s'obtient par calcination de l'arséniate acide (Schiff) [1733], ou en chauffant l'acide arsénieux avec du nitrate de soude pendant 10 ou 12 heures; on peut également, pour le préparer, dissoudre l'acide arsénieux dans de la soude caustique, ajouter du nitrate, évaporer, puis calciner (Streng, Higgins) [1734–1735].

Walden a étudié la conductibilité des solutions d'arséniates [1732 a].

Les constantes thermochimiques ont été déterminées par Joly [1736–1737].

— $As^3O^{17}.Na^9 + 21H^2O$ obtenu en traitant l'arséniate trisodique par l'eau oxygénée [1737 a].

Arséniate et fluorure, bromure de sodium — $AsO^4Na^3 + NaF + 12H^2O$ (?). — Cette combinaison, signalée par Brie-

49-185-1850. — [1729] Fleury. J. Pharm. Ch. (5)-2-367-1880. — [1730] Joly et Dufet. C. R. 102-1591-1886. — [1731] Filhol et Senderens. C. R. 93-588-1881; 95-545-1882. — [1732] Mitscherlich. An. Ch. Ph. (2)-19-350-1821. — [1732 a] Walden. Z. ph. Ch. 2-49-1888. — [1733] Schiff. An. Ch. Pharm. Liebig 113-349-1860. — [1734] Streng. Chem. Pharm. Centr. Bl. 852-1861. — [1735] Higgins. Chem. Pharm. Centr. Bl. 400-1865. — [1736] Thomsen. Thermoch. Untersuch. Leipzig 1882. — [1737] Joly et Dufet. C. R. 102-259-1886. — [1737 a] Pe-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

gleb [1738]), est isomorphe, d'après Baker, avec la combinaison correspondante de phosphate.

— $2AsO^4Na^3.NaF + 19H^2O$ [1739]. — Octaèdres facilement solubles dans l'eau. $D_{25} = 2,849$.

— $2As^2O^5.NaBr$. — Obtenu par Rüdorff [1740] comme le composé potassique correspondant. Tables hexagonales que l'eau décompose avec mise en liberté d'anhydride arsénieux.

Thioarsénites de sodium. — L'existence de ces sels paraît avoir été mentionnée pour la première fois par Berzélius [1741]. En traitant le sulfure As^2S^3 par une lessive de carbonate de soude, Nilson [1742] a reconnu qu'il se forme un mélange complexe, d'où il a pu isoler un thioarsénite $Na^2S.3As^2S^3.8H^2O$. En saturant une solution de sulfhydrate de sulfure de sodium avec du sulfure d'arsenic, il se forme une solution jaune d'où se déposent des thioarsénites de formules : $Na^2S.As^2S^3 + H^2O$; $Na^2S.As^2S^3 + 3H^2O$ et $Na^2S.2As^2S^3 + 6H^2O$. Tous ces composés sont amorphes.

Thioarséniates de sodium. — Les thioarséniates se préparent en dissolvant du sulfure d'arsenic dans les sulfures alcalins ou en saturant, par l'hydrogène sulfuré, une solution alcaline d'arséniate. Si l'on remplace le sulfure alcalin par de la soude caustique ou carbonatée, on obtient en même temps des sulfoxyarséniates.

— $AsS^4Na^3.7,5H^2O$, — (Berzélius, Rammelsberg, Mac Cay, Nilson) [1741 à 1745]. Gros prismes monocliniques.

— $AsS^4Na^3.8H^2O$. — (Geuther) [1746] (Mac Cay).

— $AsS^4Na^3.9H^2O$. — (Nilson) [1748].

Sulfoxyarsénites de sodium. — D'après Preis [1747], le sulfoxyarsénite $(As^4S^6O^4)Na^2O.7H^2O$ décrit par Nilson s'obtient facilement lorsqu'on fait réagir, ensemble, le sulfhydrate de sulfure de sodium, le soufre et l'acide arsénieux, mais correspond en réalité à la formule plus complexe $As^2O^3.8As^2S^3.4Na^2O. + 50H^2O$.

Monosulfoxyarséniate trisodique $AsO^3SNa^3.12H^2O$. — Signalé pour la première fois par Preis qui l'obtenait, en particulier, par ébullition d'une solution d'arsénite trisodique avec la quantité calculée de soufre, ce sel se forme plus simplement, d'après Mac Cay [1745], en broyant au mortier un mélange en proportions voulues d'hyposulfite et d'arsénite, ou de soufre, de soude caustique et d'acide arsénieux.

TRENKO. J. Soc. Phys. Chim. Russe. **34**-391-1902. — [1738] BRIEGLEB. An. Ch. Pharm. Liebig **79**-95-1856. — [1739] BAKER. J. Chem. Soc. **47**-353-1885. — [1740] RÜDORFF. Ber. Chem. Gesell. **19**-2668-1886; **21**-3051-1888. — [1741] BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. **7**-14-187-1826. — [1742] NILSON. J. prakt. Chem. (2-**14**-1 et 145-1876. — [1743] FRÉSÉNIUS. Z. anal. Chem. **1**-192-1862. — [1744] RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. **52**-239-1841; **90**-40-1853. — [1745] MAC CAY. Z. anal. Chem. **34**-725-1895; Am. Chem. J. **10**-459-1888; Chem. Zeit. **21**-487-1897. — [1746] PREIS. An. Ch. Pharm. Liebig. **257**-178-1890. — [1747] GEUTHER. An. Ch. Pharm. Liebig **240**-221-1887. — [1748] NILSON. J. prakt. Chem. (2)-**14**-1 et 145-1876. — [1749] WEINLAND

[*V. THOMAS.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

On l'obtient aussi, avec un rendement de 50 pour 100, en traitant par la soude au 1/5e le résultat de la fusion d'un mélange à parties égales de soufre et d'acide arsénieux. Prismes orthorhombiques ([1749–1750]).

Sulfoarséniate disodique $AsO^3SNa^3H + 8H^2O$. — Cristaux tricliniques perdant facilement $6H^2O$ sur l'acide sulfurique, facilement solubles dans l'eau. Les angles du prisme primitif sont $\alpha = 94^0,25'$, $\beta = 114^0,7$, $\gamma = 87^0,27'$ (Preis, Urba) ([1751]).

Sulfoarséniate monosodique AsO^3SNaH^2. — Il s'obtient en triturant une molécule de sel trisodique avec 2 molécules d'acide salicylique sec; on épuise ensuite à l'alcool. Le résidu, qui constitue le sel monosodique, est une poudre cristalline qui rougit le tournesol. L'eau le décompose avec précipitation de soufre. En tube scellé, il se dédouble en eau, soufre et arsénite AsO^2Na.

Disulfoxyarséniate de sodium $AsO^2S^2Na^3 + 10H^2O$. — Signalé d'abord par Preis, puis par Weinland et Rumpf ([1752]), ce sel forme des cristaux incolores, vraisemblablement orthorhombiques. Le meilleur mode de préparation, d'après Weinland et Lehmann ([1753]), consiste à traiter, par la soude, un mélange d'une molécule de sulfure As^2S^3 et de deux atomes de soufre ([1750]).

Trisulfoxyarséniate de sodium $(As^2O^2S^3).3Na^2O + 24H^2O$. — Ce corps, signalé par Geuther, n'a pu être reproduit par Weinland et Rumpf.

— $(2As^2S^3O^2).Na^2O + 7H^2O$. — Ce composé signalé par Nilson est considéré par Preis comme un sulfoxyarsénite.

Arséniate et sulfate de sodium. — Des combinaisons de formules :

$As^8O^9Na^8 + 2SO^4Na^2$; $AsO^4NaH^2 + SO^4HNa$; $As^2O^7Na^4 + SO^4Na^2$

se produisent lorsqu'on traite les solutions d'arséniate de soude par l'acide sulfurique ([1755–1756]).

Sélénoarsénite de sodium $AsSe^3Na^3 + 9H^2O$. — Il a été obtenu par Clever et Muthmann ([1757]), à partir du séléniure d'arsenic et du sulfure de sodium. Tétraèdres réguliers d'un rouge rubis.

Sélénoarséniates de sodium $AsSe^4Na^3 + 9H^2O$. — Ce corps prend naissance en même temps que le sélénoxyarséniate suivant, par l'action de la soude sur le séléniure d'arsenic. Petites aiguilles d'un

et Gutmann. Z. anorg. Ch. **17**-409-1898. — ([1750]) Lacchlan. Ber. Chem. Gesell. **34**-2166-1901. — ([1751]) Urba. An. Ch. Pharm. Liebig. **257**-182-1890. — ([1752]) Weinland et Rumpf. Ber. Chem. Gesell. **29**-1008-1896. — ([1753]) Weinland et Lehmann. Z. anorg. Chem. **26**-322-1901. — ([1754]) Friedheim. Z. anorg. Chem. **6**-273-1894. — ([1756]) Setterberg. Jahresb. Berzelius. **26**-206-1846. — ([1757]) Clever et Muthmann. Z. anorg. Ch. **10**-117-1895. — ([1758]) Szarvasy.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

rouge rubis, facilement solubles dans l'eau en donnant une solution qui laisse déposer du sélénium (Szarvasy) [1758].

— $AsO^5ScNa^3 + 12H^2O$. — Ce composé a été obtenu aussi par Weinland et Rumpf, par dissolution du sélénium dans une solution d'arsénite trisodique. Cristaux orthorhombiques, isomorphes avec le sulfoxyarséniate correspondant.

— $3Na^2Se.3Na^2OAs^2O^5 + 50H^2O$. — Il se forme en traitant du séléniure d'arsenic par la soude; prismes blancs assez stables (Clever et Muthmann).

Thiosélénoarséniates et thiosélénoxyarséniates de sodium. — Clever et Muthmann, en dissolvant le séléniure d'arsenic dans le sulfure de sodium, ont obtenu de longues aiguilles jaunes de formule : $As^2S^5Se^5Na^6 + 18H^2O$. D'autre part, Messinger [1759] a décrit toute une série de composés à savoir :

$AsO^2SSeNa^3 + 10H^2O$.	$As^2S^3Se^2O^5 + 20H^2O$.
$AsS^3SeNa^3 + 8H^2O$.	$AsSSe^3Na^3 + 9H^2O$.
$As^2S^2SeO^3Na^6.24H^2O$.	$As^2S^3SeO^4Na^6.20H^2O$.
$As^2S^7SeNa^6.16H^2O$.	$AsS^2Se^2Na^3.9H^2O$.
$As^3S^2Se^2O^8Na^9.36H^2O$.	$As^2S^5Se^3Na^6.16H^2O$.

Voyez aussi Szarvasy [1758] et Melczer [1760].

— $As^4O^{15}TeNa^{12}$ [?]. Le tellure se dissout, à l'ébullition, dans une solution très concentrée d'arsénite trisodique. De la solution, Weinland et Rumpf ont pu isoler des prismes jaunâtres, que la moindre trace d'humidité décompose avec dépôt de tellure. Ce sel est vraisemblablement impur.

— $2Na^2O.2TeO^3.As^2O^5 + 9H^2O$. — Weinland et Prause [1761], en faisant cristalliser une solution renfermant de la soude, de l'acide arsénique et de l'acide tellurique, l'ont obtenu sous forme de petites tables hexagonales.

Antimoniure de sodium $SbNa^3$. — Il se forme par l'action de l'antimoine sur le sodammonium (Joannis). Lebeau a pu le préparer dans les mêmes conditions que l'arséniure [1762–1763].

— $SbF^3.3NaF$. — Obtenu par Fluckiger [1764] en dissolvant de l'oxyde d'antimoine dans l'acide fluorhydrique. Prismes très brillants, solubles dans 14 fois leur poids d'eau à température ordinaire et dans 4 fois leur poids d'eau bouillante.

— $SbF^5.NaF$. — Ce fluorure double a été étudié par Stein [1764 a].

Ber. Chem. Gesell. **28**-2654-1895. — [1759] Messinger. Ber. Chem. Gesell. **30**-797-1897. — [1760] Melczer. Z. Kryst. **29**-146-1897. — [1761] Weinland et Prause. Z. anorg. Ch. **28**-45-1901. — [1762] Lebeau. B. Soc. Chim. (3)-**23**250-1900. — [1763] Joannis. C. R. **114**-585-1892. — [1764] Fluckiger. An. Ph. Chem. Pogg. **87**-245-1852. — [1764 a] Stein. Chem. Zeit.

[V. THOMAS.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

— $SbF^5.NaF$. — Marignac [1765] l'a obtenu, comme le sel de potassium correspondant, en petits cristaux biréfringents, stables dans l'air sec, décomposables à l'air humide, avec formation d'oxyfluorure $SbOF^5.NaF$.

— $SbF^5.NaCl$. — Cristaux hygrométriques pouvant être utilisés pour le mordançage des étoffes (Haen) [1768].

— $SbCl^5.5NaCl$. — Lames feuilletées (Poggiale) [1766–1767].

— $2SbI^5.5NaI.12H^2O$. — Obtenu en dissolvant l'iodure d'antimoine dans une solution saturée d'iodure de sodium. Prismes à quatre faces d'un rouge orange devenant anhydres à 100° (Schäffer) [1769].

— $SbOF^5.NaF$. — (Marignac). Petits prismes hexagonaux déliquescents, très solubles dans l'eau.

Antimonites de sodium. — Ces composés ont été étudiés par Terreil [1770], puis par Cormimbœuf [1771]. Ils prennent naissance par dissolution de l'oxyde d'antimoine dans la soude.

— $Sb^2O^5.Na^2O + 6H^2O$. — Pour le préparer on dissout une partie de soude dans deux parties d'eau, et, dans la solution, on dissout de l'oxyde d'antimoine à refus. La liqueur saturée, versée dans une grande quantité d'eau bouillante, abandonne le sel par refroidissement sous forme de tables quadratiques.

— $5Sb^2O^5.2Na^2O + H^2O$. — On l'obtient, en saturant à l'ébullition une solution de soude à 50 pour 100 avec de l'oxyde d'antimoine et laissant refroidir. Aiguilles clinorhombiques.

— $2Sb^2O^5.Na^2O$. — On l'a obtenu comme les précédents, mais en opérant en présence d'un excès d'oxyde d'antimoine et maintenant à l'ébullition. Tables rhombiques.

— $5Sb^2O^5.Na^2O$. — On l'a préparé comme le biantimonite, mais en opérant à 100°. Tables rectangulaires.

L'air humide décompose tous ces antimonites avec formation de carbonate alcalin et séparation d'oxyde d'antimoine.

Métaantimoniate de sodium $Sb^2O^5.Na^2O$. — Précipité amorphe obtenu par double décomposition avec le sel de potassium correspondant. La calcination du pyroantimoniate acide laisse un résidu de même composition. L'oxyde de carbone réagit sur cet antimoniate comme il le fait, sur l'arséniate (Stammer) [1772–1772 *a*].

Pyroantimoniates de sodium $2Sb^2O^5.Na^2O.H^2O + 6H^2O$. —

11-1298-1887. — [1765] Marignac. An. Chem. Ph. Liebig. **145**-259-1868. — [1766] Poggiale. C. R. **20**-1180-1845. — [1767] Causse. C. R. **113**-1042-1891. — [1768] Haen. Brevet. Chem. Centr. Bl. (1)-176-1889. — [1769] Schäffer. An. Ph. Chem. Pogg. **109**-612-1860. — [1769 *a*] Berthelot. An. Ch. Ph. (6)-**10**-133-1887. — [1770] Terreil. An. Ch. Ph. (4)-**7**-350-1866. — [1771] Cormimbœuf. C. R. **115**-1305-1892. — [1772] Stammer. An. Ph. Chem. Pogg. **82**-136-1851. — [1772 *a*] Ebel. Dissertation. Berlin. 1890. — [1773] Frémy. An. Ch. Ph. (5 -

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

L'hydrate, à $6H^2O$, s'obtient facilement en précipitant un sel de soude par le réactif de Frémy ([1775]) en prismes quadratiques ou quadroctaèdres (Wackenroder) ([1774]). Le sel est soluble dans environ 350 fois son poids d'eau. Chauffé à 350°, le sel perd ses six molécules d'eau et laisse le sel anhydre $2Sb^2O^5.Na^2O.H^2O$ ([1775-1776]).

— $2Sb^2O^5.Na^2O.H^2O + 5H^2O$. — (Knorre et Olschewsky).

Le pyroantimoniate prend encore naissance en traitant du pentasulfure d'antimoine par une lessive de soude à l'ébullition, et dans l'oxydation, en milieu alcalin, des combinaisons antimonieuses.

Delacroix ([1777]), au cours de ses recherches sur les acides antimoniques, a décrit un certain nombre d'autres sels :

— $(Sb^2O^5)^2.Na^2O.9H^2O$. — Paillettes préparées par congélation de l'acide, exactement neutralisé avec de la soude. En solution dans l'eau, il se dédouble en $(Sb^2O^5)^5Na^2O$ et $Sb^2O^5.Na^2O$. Voyez aussi ([1777 a]).

— $(Sb^2O^5)^4.Na^2O$. — Ce sel n'a pu être isolé, mais son existence paraît certaine.

— $(Sb^2O^5)^4.Na^2O + (Sb^2O^5)^2.Na^2O + 20H^2O$. — Obtenu en congelant des solutions renfermant soit $Sb^2O^5 + 3NaCl$ soit $2Sb^2O^5 + NaOH$.

— $(Sb^2O^5)^5.Na^2O.10H^2O$.

— $(Sb^2O^5)^5.Na^2O, 11H^2O$.

—— SbS^2Na. — Poudre noire, inaltérable à l'eau, que l'on obtient en concentrant les solutions de pyrosulfoantimonite sous l'action de la chaleur, dans un courant d'hydrogène (Pouget ([1778]), Unger).

—— $SbS^2Na + 0,5H^2O$. — Ce composé se formerait, d'après Unger, en broyant et chauffant à 30° un mélange en proportions convenables de sulfure d'antimoine et de lessive de soude concentrée.

—— $SbS^5Na^5 + 9H^2O$. — En évaporant une solution offrant la composition $Sb^2S^5.3Na^2S$ dans le vide, ou mieux, dans un courant d'hydrogène, il se dépose des aiguilles incolores solubles en jaune dans l'eau, ayant cette formule; par dessiccation à 150° dans l'hydrogène, l'hydrate perd toute son eau sans se décomposer. Voyez aussi ([1769 a]).

—— $Sb^2S^5Na^4 + 15H^2O$. — Kohl ([1780]) l'obtient en fondant un mélange en proportions voulues de sulfure Sb^2S^5 et de sulfure de sodium, en présence de 8 à 10 pour 100 d'antimoine métallique. En reprenant la masse par l'eau, il se dépose de l'antimoine et la liqueur, par refroidissement, donne des cristaux tétraèdriques jaunes, insolubles dans l'éther et l'alcool. Pouget, qui n'a pu obtenir ce composé, a signalé par contre les composés suivants :

12-508-1844; **23**-410-1848. — ([1774]) Wackenroder. Ar. der Pharm. **85**-19-1843. — ([1775]) Knorre et Olschewsky. Ber. Chem. Gesell. **18**-2359-1885. — ([1776]) Heffter. An. Ph. Chem. Pogg. **86**-418-1852. — ([1777]) Delacroix. B. Soc. Chim. (5)-**21**-1049-1899; **25**-288-1901. — ([1777 a]) Hallopeau. C. R. **123**-1065-1896. — ([1778]) Pouget. Thèse. Paris. 1899. — ([1780]) Kohl.

[V. THOMAS.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

— $(Sb^4S^7Na^2.2H^2O) = 2Sb^2S^3.Na^2S.2H^2O$ et le sel acide correspondant : $Sb^4S^7NaH, 2H^2O$ qui résulte de l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'orthosulfantimonite.

— $Sb^2S^3.6Na^2S.52H^2O$ (?). — Petits prismes incolores (Kohl).

Sulfoantimoniate de sodium. — Le seul sulfoantimoniate connu est le *sel de Schlippe* $SbS^4Na^3.9H^2O$ [1781 à 1788]. On peut le préparer facilement en suivant les indications de Prunier : on fond le sulfure d'antimoine Sb^2S^3 avec un tiers de son poids de soufre. On pulvérise la masse obtenue et l'on traite à l'ébullition, en évitant l'accès de l'air, par 2 parties de sulfure de sodium cristallisé, et au préalable dissous, dans 15 parties d'eau. On laisse refroidir, on filtre et on élimine la moitié environ du solvant par concentration à chaud. Par refroidissement, on obtient une cristallisation abondante.

Cristaux tétraédriques [1780–1790], doués de la polarisation rotatoire D : 1,806 [1792] ; une partie de sel se dissout dans 2p,9 d'eau à 15°. Il est insoluble dans l'alcool et l'éther [1793]. Chauffé, le sel fond dans son eau de cristallisation en donnant une masse grise. Les solutions, presque incolores, se décomposent, au contact de l'air, avec formation de carbonate et d'hyposulfite. Le sel cristallisé renferme $9H^2O$ et non 10 comme l'a signalé Kircher [1794 à 1796].

— $SbSe^5Na^5, 9H^2O$ — Aiguilles jaunes très solubles dans l'eau, très oxydables.

— $SbSe^5Na^5$, $Sb^4Se^7Na^2$, — Précipité marron gélatineux. (Pouget.)

Sélénoantimoniate de sodium $SbSe^4Na^3 + 9H^2O$. — Hofacker [1797] a obtenu ce composé en fondant ensemble un mélange de 4 gr. de carbonate de soude anhydre, 3 gr. de sélénium, 6 gr de pentasulfure d'antimoine et 1 gr. de charbon de bois. Cristaux jaune orange isomorphes avec le sel de Schlippe (Pouget).

— $Sb^2Se^5S^5Na^6.18H^2O$. — Ce sel a été préparé par Pouget.

— $SbS^5SeNa^3.9H^2O$. — Ce composé a été étudié par Hofacker.

— $Sb^2S^5Se^5Na^6.18H^2O$. — (Pouget).

Ar. der Pharm. (2)-**17**-257-1859. — [1781] Schlippe. J. Chem. Ph. Schweig. **33**-320-1821. — [1782] Mitscherlich. An. Ph. Ch. Pogg. **49**-400-1840. — [1783] Ludwig. Ar. der. Pharm. **194**-107-1870. — [1784] Jensen. J. prakt. Chem. **33**-356-1844. — [1785] Duflos. J. Chem. Pharm. Schweig. **65**-236-1832. — [1786] Pfaff. Chem. Pharm. Centr. Bl. 676-1852. — [1787] Van der Corput. Chem. Pharm. Centr. Bl. 876-1848. — [1789] Prunier. J. Pharm. Ch. (6)-**3**-289-1896. — [1789] Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **52**-206-1841. — [1790] Stickel. Chem. Pharm. Centr. Bl. 45-1857. — [1792] Schrœder. Dichtigkeitmessungen 1873. — [1793] Kircher. An. Ch. Pharm. Liebig **31**-541-1839. — [1794] Duflos. Handbuch der Chemisches Pharmaceutisches Praxis. 241-1858. — [1795] Liebig. Handwörterbuch der Chemie 455. — [1796] Schlippe. B. Soc. Imper. de Moscou **8**-425-1857. — [1797] Hofacker. An. Ch. Pharm. Liebig. **107**-6-1858.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

—— $Sb S^4 Na^5 + S^2 O^5 Na^2 . 20 H^2 O$ (Fehling) [1798]. — Ce sel se dépose des liqueurs mères provenant de la préparation du sel de Schlippe.

—— $(S O^4)^2 Sb Na$. — Il se prépare comme le sel potassique correspondant en partant des proportions suivantes : 5 gr. de sulfate de soude anhydre, 20 gr. d'acide sulfurique concentré et 10 gr. d'oxyde antimonieux. Très petits cristaux décomposables par l'eau (Gutmann) [1799].

—— $S O^4 Na^2 + Sb F^5$. — Ce sel, sous le nom de sel de Haën [1800] est utilisé en quantité assez notable pour le mordançage des étoffes.

Bismuthure de sodium $Bi Na^5$. — Il se forme dans les mêmes conditions que l'antimoniure [1801 à 1803].

—— $Bi Cl^5 . 2 Na Cl . 5 H^2 O$. — Prismes légèrement déliquescents [1804].

—— $Bi Cl^5 . 2 Na Cl . H^2 O$. — Prismes hexagonaux (Arppe) [1806].

—— $Bi Cl^5 . 3 Na Cl$. — Préparé par Dehérain au moyen du composé ammoniacal correspondant [1805].

—— $Bi I^5 . Na I . H^2 O$. — Nicklès [1807] l'obtient en traitant du bismuth par une solution saturée d'iode dans le chlorure de sodium.

—— $(Bi Sb) I^5 . Na I . H^2 O$. — Ce composé a été préparé par Nicklès.

—— $2 Bi I^5 . Na I . 12 H^2 O$. — Linau l'a obtenu en saturant, d'iodure de bismuth, une solution d'iodure de sodium. Petits cristaux d'un rouge grenat [1808].

—— $Bi^2 O^5 Na^2 O$ (Deichler) [1809], (Frébault) [1810].

—— $Bi^2 S^5 . Na^2 S$. — Obtenu par Schneider [1811] en fondant ensemble un mélange de une partie de bismuth, six parties de carbonate de soude et six parties de soufre. Fines aiguilles stables à l'air, inaltérables à l'eau.

Hyposulfite de sodium et de bismuth. — Carnot l'a utilisé pour la précipitation des sels de potasse [1812].

Sulfate de sodium et de bismuth $9 S O^3 . 2 Bi^2 O^5 . 3 Na^2 O$. — On l'obtient en mélangeant une solution azotique renfermant une molécule de nitrate de bismuth avec une solution de trois molécules de sulfate de soude cristallisé. Petites aiguilles prismatiques (Heintz, Lüddecke) [1813–1814].

— [1798]. Fehling. Neues Handwörterbuch der Chemie. — [1799] Gutmann. Ar. der Pharm. **236**-477-1898. — [1800] Haen. Brevet. Chem. Centr. Bl. (1)-176-1889. — [1801] Lebeau. B. Soc. Chim. (3)-**23**-250-1900. — [1802] Joannis. C. R. **114**-585-1892. — [1803] Kurnakoff. J. Soc. Phys. Chim. Russe. **31**-927-1899. — [1804] Jacquelain. An. Ch. Ph. (2)-**66**-113-1837. — [1805] Dehérain. C. R. **54**-724-1862. — [1806] Arppe. An. Ph. Chem. Pogg. **64**-257-1845. — [1807] Nicklès. C. R. **51**-1097-1860. — [1808] Linau. An. Ph. Chem. Pogg. **111**-240-1860. — [1809] Deichler. Z. anorg. Ch. **20**-81-1899. — [1810] Frébault. B. Soc. Ch. (3)-**29**-4-1903. — [1811] Schneider. An. Ph. Chem. Pogg. **138**-311 et 604–1869. — [1812] Carnot. C. R. **83**-358 et 390-1876. — [1813] Heintz. An. Ph. Chem. Pogg. **63**-55-1844. — [1814] Lüddecke. An.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Fluorure de sodium et de vanadium $V^2F^6.5NaF.H^2O$. — Le sesquifluorure de vanadium précipite, par la solution de fluorure de sodium, un fluorure double en cristaux verts, devenant anhydres à 100° (Petersen) ([1815]).

Hypovanadate de sodium $V^4O^9Na^2.7H^2O$. — Crow l'a obtenu, comme le sel de potassium correspondant, en écailles brunes cristallines, solubles dans l'eau, insolubles dans la soude ([1816]).

Orthovanadate de sodium VO^4Na^3. — L'orthovanadate se forme par la fusion de l'anhydride vanadique avec 3 molécules de carbonate de soude (Czudnowicz) ([1817]). Ont été décrits les hydrates :

— $VO^4Na^3.16H^2O$. — Fines aiguilles solubles dans l'eau en donnant une solution à réaction alcaline (Rammelsberg) ([1818]).

— $VO^4Na^3.12H^2O$. — Baker ([1819]) l'a obtenu en prismes hexagonaux isomorphes des phosphate et arséniate correspondants.

— $VO^4Na^3.10H^2O$. — Sel dimorphe, cristallisant soit en dodécaèdres rhombiques, soit sous forme hexagonale.

— $VO^4Na^3,7H^2O$. — Lamelles du système orthorombique (Baker, Hall) ([1820]).

Le sel anhydre fond au-dessus de 866° (Carnelley) ([1821]).

Pyrovanadate de sodium $V^2O^7Na^4$. — Le pyrovanadate anhydre se forme par fusion de l'anhydride vanadique avec deux molécules de carbonate de soude, ou par simple dissolution de l'anhydride dans la soude caustique. Les solutions d'orthovanadate se décomposent aussi à l'ébullition, en donnant du pyrovanadate (Roscoë) ([1822]). Le sel anhydre fond à 654° (Carnelley).

— $V^2O^7Na^4.18H^2O$ (Roscoë). — Le sel hydraté se dépose des solutions de pyrovanadate, dans les conditions ordinaires, en grandes tables hexagonales. Si on le précipite de ses solutions par l'alcool, on l'obtient en lamelles nacrées. Le sel perd $17H^2O$ à 100° et la dernière molécule à 140°.

— $V^2O^7Na^4.8H^2O$ (Ditte) ([1825]). — Petites aiguilles obtenues en laissant refroidir une solution saturée au voisinage de 60°.

Métavanadate de sodium VO^3Na. — Ce sel prend naissance par l'action ménagée des acides sur les solutions de pyrovanadate : les acides les plus faibles comme l'acide carbonique effectuent cette transformation. Le chlorure d'ammonium, ajouté à une solution concentrée de pyrovanadate, fournit également du métavanadate (Roscoë, Norblad) ([1824]). Le sel anhydre est obtenu par déshydratation des hydrates sur l'acide sulfurique. PF : 562° (Carnelley).

Chem. Pharm. Liebig **140**-277-1866. — ([1815]) Petersen. J. prakt. Chem. (2)-**40**-44-1889. — ([1816]) Crow. J. Chem. Soc. **30**-459-1876. — ([1817]) Czudnowicz. An. Ph. Chem. Pogg. **120**-34-1863. — ([1818]) Rammelsberg. Sitz. prüss. Akad. 3-1883. — ([1819]) Baker. J. Chem. Soc. **47**-353-1885. — ([1820]) Hall. J. Chem. Soc. **51**-94-1887. — ([1821]) Carnelley. J. Chem. Soc. **33**-273-1878. — ([1822]) Roscoë. An. Ch. Pharm. Liebig. Beibl. **6**-77-1870. — ([1825]) Ditte. C. R. **104**-1061-1887. — ([1824]) Norblad. B. Soc. Chim. (2)-**23**-64-1875. — ([1825]) Hauer. Sitz.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

L'hydrate $VO^3Na.2H^2O$ se dépose des dissolutions à basse température en prismes jaunâtres (Norblad). — Ditte a décrit également les hydrates $VO^3Na.2,5H^2O$ et $VO^3Na.3H^2O$.

Tétravanadate de sodium $V^4O^{11}Na^2$. — On l'a obtenu anhydre par déshydratation des sels hydratés. PF : 581° (Carnelley). On connaît plusieurs hydrates :

— $V^4O^{11}Na^2.9H^2O$. — D'après Hauer (1825), on l'obtient en fondant l'acide vanadique avec du carbonate de soude ou mieux avec son poids de nitrate de soude. On reprend la masse par l'eau acidifiée et l'on concentre. Cristaux efflorescents facilement solubles dans l'eau froide, sans décomposition, insolubles dans l'alcool.

— $V^4O^{11}Na^2.10H^2O$ et $V^4O^{11}Na^2.5H^2O$. — Ces hydrates ont été isolés par Ditte. Fock a signalé également un *hydrate* à $4H^2O$ (1826). Voyez aussi Friedheim (1826 *a*).

— $V^6O^{16}Na^2.9H^2O$. — Cet hexavanadate a été décrit par Norblad.

— $V^6O^{16}Na^2.3H^2O$ et $V^6O^{17}Na^4.18H^2O$. — Obtenus par Ditte.

— $V^8O^{26}Na^{12}.12H^2O$ et $V^8O^{26}Na^{12}.4H^2O$. — $D_{18} = 2,85$ (Carnelley).

— $V^2O^9Na^8.30H^2O$. (Ditte).

— $7V^2O^5.4Na^2O.33H^2O$ et $8V^2O^5.Na^2O.39H^2O$ (Friedheim). (1827).

— $2V^2O^4.V^2O^5.2Na^2O.13H^2O$. — $D_{15} = 1,327$ (1828) et $2V^2O^4.V^2O^5.2Na^2O.6H^2O$. — $D_{15} = 1,389$ (Brierley). Ces deux composés s'obtiennent en réduisant l'acide vanadique en solution sulfurique par l'acide sulfureux et ajoutant ensuite une solution alcaline de vanadate de soude.

Pervanadate de sodium. — Scheurer (1829) le prépare par l'action de l'eau oxygénée sur une solution de vanadate. Par addition d'alcool, le sel se précipite en poudre cristalline qui perd de l'oxygène pendant la dessiccation.

— $3VOF^2.8NaF.2H^2O$ (Petersen) (1830). — Cette combinaison se prépare par addition d'un excès d'une solution de fluorure de sodium à une solution fluorhydrique de bioxyde de vanadium.

— $VO^2F.VOF^3.3NaF.H^2O$. — Préparé par Piccini et Georgis (1831) par dissolution d'un mélange de carbonate de soude et d'acide vanadique dans l'acide fluorhydrique.

— $3V^2O^5.4NaF.18H^2O$ (Ditte) (1832). — Cristaux orangés, dérivant d'un rhomboèdre ou d'un prisme rhomboïdal, obtenus en chauffant, au

Akad. Wien. **21**-333-1856. — (1826) Fock. Z. Kryst. **22**-29-1864. — (1826 *a*) Friedheim. Ber. Chem. Gesell. **23**-1505-1890. — (1827) Friedheim. Z. anorg. Ch. **5**-437-1894. — (1828) Brierley. J. Chem. Soc. **49**-30-1886. — (1829) Scheurer. Z. anorg. Ch. **16**-292-1898. — (1830) Petersen. J. prakt. Ch. (3)-**40**-193-1889. — (1831) Piccini et Georgis. Gazzet. Chim. Ital. **22**-55-1892. — (1832) Ditte. C. R. **106**-270-1888. — (1833) Locke. Am. Chem. J. **20**-373-1898. — (1834) Krüss

[*V. THOMAS.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

creuset, un mélange de fluorure de sodium et d'acide vanadique. Le même auteur a pu préparer dans des conditions analogues les deux composés suivants :

— $V^2O^5.4NaF$ en cristaux d'un jaune citron;

— $V^2O^5.4NaF.5H^2O$ en petits cristaux très légèrement jaunâtres.

En substituant la voie humide à la voie sèche, Ditte a pu préparer des composés de même type, mais différents par le rapport entre l'acide vanadique et le fluorure alcalin, tels sont, par exemple, les deux composés ci-dessous :

— $V^2O^5.NaF.5H^2O$, cristaux rouges transparents.

— $V^2O^5.6NaF.5H^2O$, cristaux colorés en jaune.

— $2VO^4Na^3.NaF.19H^2O$ (Baker) ([1819]). — Cristaux cubiques, analogues à la combinaison correspondante de phosphate : $n_D = 1,5250$.

Sulfovanadates de sodium $V^2O^2S^5.Na^4$ (Locke) ([1855]). — Obtenu par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le pyrovanadate correspondant en masse cristalline ressemblant au permanganate, très hygrométrique. En solution, le sulfovanadate se transforme en vanadate avec dégagement d'hydrogène sulfuré; il se réduit ensuite en donnant une liqueur bleue. Lorsqu'on le chauffe, il perd de l'acide sulfhydrique et laisse un résidu d'hypovanadate.

— VOS^5Na^3. — Il se forme par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le vanadate correspondant entre 500° et 700°.

— $VOS^5Na^3.5H^2O$. — Ce composé résulte de l'action de l'hydrogène sulfuré sur le pyrovanadate dissous dans un excès de soude ([1854–1855]).

— $VO^3S.Na^3.10H^2O$. — On l'a préparé par addition de sulfhydrate de sulfure de sodium à la solution bouillante de pyrovanadate, jusqu'à ce que la coloration rouge orangé n'augmente plus d'intensité. $D = 1,7727$.

Alun de vanadium $(SO^4)^2V.Na + 12H^2O$. — Cet alun donne des cubo-octaèdres très solubles dans l'eau, obtenus comme les cristaux du sel de potassium correspondant (Piccini) ([1836]).

— $Na^2O,2SO^2,3VO^2,4H^2O$ et $Na^2O,2SO^2VO^2VO^2,5H^2O$; $Na^2O,3SO^3,VO^2,2,5H^2O$ et $Na^2O,2SO^3VO^2,4H^2O$. — Ces composés peuvent être obtenus comme les composés correspondants du potassium ([1857]).

Phosphovanadate de sodium $7Na^2O.12V^2O^5P^2O^5\,26H^2O$ (Friedheim et Szamätolsky) ([1858]).

— $4Na^2O.4V^2O^5.VO^2.5P^2O^5.37H^2O$. Friedheim, Gibbs ([1858 et 1858 a])

---

et Ohnmais. An. Ch. Pharm. Liebig **263**-40 et 72-1891. — ([1855]) Krüss. Z. anorg. Ch. **3**-264-1895. — ([1836]) Piccini. Z. anorg. Ch. **11**-106-1896; **13**-441-1897. — ([1857]) Koppel et Behrendt. Ber. Chem. Gesell. **34**-3929-1901. Z. anorg. Ch. **35**-154-1905. — ([1858]) Friedheim et Szamätolsky. Ber. Chem. Gesell. **23**-1550-1890. — ([1858 a]) Gibbs. Amer. Chem. J. **7**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Niobates de sodium. — Ces sels sont mal connus. On a décrit le *niobate neutre*.

— $Nb^2O^5.Na^2O$ à 5 et 7 H^2O (Rose) [1840]. — Récemment Holmquist [1845] est parvenu à préparer un sel cristallisé en aiguilles régulières et qui correspondrait au sel neutre de Rose NbO^5Na. Ce sel s'obtient par fusion de l'acide niobique et du carbonate de soude en présence de fluorure de sodium. Il est insoluble dans l'eau et les acides et possède une dispersion anormale. On a décrit également d'autres niobates.

— $2Nb^2O^5.3Na^2O + 24H^2O$.

— $Nb^2O^5.3Na^2O$.

— $3Nb^2O^5.4Na^2O + 40H^2O$.

— $4Nb^2O^5.Na^2O + 6H^2O$).

— $Nb^{10}O^{31}Na^{12}$ (Hermann [1841]).

— $Nb^6O^{17}Na^{11}.nH^2O$ (Santesson) [1842].

— $2NaF.NbOF^5.2H^2O$, — $NaF.VOF^3.H^2O$ (de Marignac) [1859].

Fluorures de sodium et de Tantale — $TaF^6Na^2.H^2O$. — La dissolution de tantalate de sodium dans l'acide fluorhydrique donne, par concentration, des cristaux de fluorure double. — Lames octogonales paraissant dériver d'un prisme rhomboïdal droit, devenant anhydres au-dessous de 100°.

— TaF^8Na^3. — (Rose, de Marignac, Berzélius et Rammelsberg) [1844 à 1847].

Tantalate de sodium $Ta^6O^{19}Na^8.25H^2O$. — D'après Rose, on peut facilement préparer ce sel en fondant l'acide tantalique avec un excès de soude caustique; on traite la masse fondue par l'eau qui dissout l'excès de soude et laisse le tantalate, insoluble dans une lessive alcaline. Le produit obtenu est décanté, dissous dans l'eau et la solution concentrée à chaud. Par refroidissement, on obtient de petites lames hexagonales. D'après Rose, ces cristaux auraient pour composition $4Ta^2O^5.5Na^2O$. De Marignac a montré, par contre, qu'ils représentaient le sel normal $Ta^6O^{19}Na^8$ souillé d'un peu de sel acide.

Le sel normal se forme encore chaque fois que l'on mêle une dissolution de tantalate de soude, préparée comme ci-dessus, avec un excès de soude caustique. En modifiant légèrement la préparation indiquée par Rose, de Marignac l'a obtenu en gros cristaux dérivés d'un dodécaèdre triangulaire, à large base, perdant facilement de l'eau lorsqu'on les chauffe.

Les solutions aqueuses se décomposent par évaporation, même en présence d'un excès de soude avec formation d'un tantalate acide insoluble.

209-1886. — [1839] De Marignac. An. Ch. Ph. (4)-**8**-34-1866. — [1840] Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **113**-192-1861. — [1841] Hermann. J. prakt. Chem. **111**-419-1871. — [1842] Santesson. B. Soc. Chim. (2)-**24**-53-1875. — [1845] Holmquist. Z. anorg. Ch. **18**-85-1898. — — [1844] Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **101**-12-1857. — [1845] Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **136**-185-1869. — [1846] De Marignac. An. Ch. Ph. (4)-**9**-249-1866. — [1847] Berzélius. An. Ph.

[*V. THOMAS.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

— TaO^3Na. — Le procédé le plus simple pour préparer ce sel, consiste à évaporer la solution du sel précédent en présence de soude.

Pertantalates de sodium. — Melikoff et Pissarjewsky [1848] ont décrit deux sels de sodium dérivant d'un acide pertantalique et qui, tous deux, prennent naissance par l'action de l'eau oxygénée sur la solution du tantalate $Ta^6O^{19}Na^8$. Ces sels sont les suivants :

— $TaO^8Na^3 + H^2O$. — Poudre blanche amorphe, difficilement soluble dans l'eau. La solution perd facilement de l'oxygène, les acides fournissent de l'eau oxygénée.

— $TaO^4Na + TaO^4.NaO + 15H^2O$. — Poudre blanche amorphe, analogue à la précédente.

Borure de sodium. — La réduction de l'acide borique, par le sodium métallique, donne naissance, d'après Moissan, à une petite quantité de borure [1849].

Fluorure de sodium et de bore $BF^3.NaF$. — Prismes à quatre faces, à saveur salée et faiblement amère; le sel est plus facilement soluble dans l'eau que le fluorure de sodium, peu soluble dans l'alcool (Berzélius) [1850].

Borates de sodium. — On connaît un grand nombre de borates; le plus important est le biborate ou borax qui se rencontre abondamment en Asie (Tinkal). La boronatrocalcite du Pérou est un borate double de chaux et de soude : Na^2O, $2CaO.6B^2O^3$. Voyez entre autres [1850 *a* et *b*].

Métaborate de sodium BO^2Na. — Le métaborate anhydre résulte de l'action de l'acide borique sur le carbonate de soude au rouge sombre [1851-1852] : quelle que soit la quantité de carbonate employé, une molécule d'acide borique met en liberté une molécule d'acide carbonique (Bloxam) [1852]. D'après Berzélius [1853], en fondant 191 parties de borax cristallisé avec 53 parties de carbonate de soude desséché, à la température de fusion de l'argent, on obtient encore du métaborate. Wunder [1854] a pu obtenir le sel anhydre sous forme de lamelles hexagonales transparentes, en laissant refroidir le verre limpide qui se forme lorsque l'on fond le borax avec la soude caustique.

En mélangeant des solutions de soude et d'acide borique dans l'alcool, il se forme un liquide visqueux, qui, après un certain temps, se prend en une masse cristalline de métaborate (Stromeyer) [1855].

Chem. Pogg. **4**-1-1825. — [1848] Melikoff et Pissarjewsky. Z. anorg. Ch. **20**-348-1899. — [1849] Moissan. C. R. **114**-519-1892. — [1850] Berzélius. An. Ph. Ch. Pogg. **2**-120-1824. — [1850 *a*] Durand. B. Soc. Enc. (3)-**4**-444-1877. — [1850 *b*] Reynolds. Phil. Mag. (5)-**3**-284-1877. — [1851] Bloxam. J. Chem. Soc. **14**-145-1861. — [1852] Henneberg. Chem. Pharm. Centr. Bl. 509-1850. — [1853] Berzélius. An. Ph. Chem. Pogg. **33**-98-1834; **34**-566-1835. — [1855] Stromeyer. An. Chem. Ph. Lieb **100**-82-1856. — [1856] Bénédikt. Ber. Chem. Gesell. **7**-700-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

On connaît les hydrates suivants :

— $BO^2Na.2H^2O$. — Obtenu par Benedikt [1856] en déshydratant dans le vide les hydrates plus riches en eau.

— $BO^2Na.3H^2O$. — L'hydrate à $4H^2O$, fondu dans son eau de cristallisation, donne une solution, qui, par refroidissement, laisse déposer des cristaux indistincts d'hydrate à $3H^2O$ (Berzélius).

— $BO^2Na.4H^2O$. — C'est l'hydrate qui se forme par cristallisation des solutions de métaborate dans les conditions ordinaires, en opérant toutefois à l'abri de l'air (Ditscheiner [1857], Hahn [1858], Benedikt). Les cristaux *monocliniques*, d'après Hahn, seraient tricliniques, d'après Benedikt. PF : 50° (Berzélius).

— $BO^2Na.4,5H^2O$ et $BO^2Na.5,5H^2O$ (Atterberg) [1859].

Les *métaborates*, très solubles dans l'eau, aussi bien à l'état solide qu'à l'état dissous, absorbent facilement l'acide carbonique et se transforment en un mélange de borax et de carbonate. La conductibilité des solutions a été étudiée par Walden [1858 a].

Biborate de sodium $2B^2O^5.Na^2O$. — Ce sel se forme par déshydratation du sel hydraté au rouge. On obtient ainsi un verre transparent caractérisé par la facilité avec laquelle il peut dissoudre un très grand nombre de corps, en prenant des colorations variées [1860-1861] : il est, par suite, fréquemment employé comme dissolvant à température élevée. D'après Warren [1862], on peut également préparer un verre de borax en fondant du chlorure de sodium avec de l'acide borique : tout l'acide chlorhydrique est éliminé (Comparer Tate) [1863]. Il se forme aussi en mélangeant des solutions alcooliques d'acide borique et de soude caustique, [1863 a]. D : 2,367 (Fihlol) [1864 à 1868] ; PF : 878° (Riddle et Meyer) [1869]. A haute température, il se volatilise sans décomposition (Walbott) [1870] : la volatilité est plus de 16 fois plus faible que celle du chlorure de sodium (Norton et Roth) [1871]. Constante de capillarité du sel fondu : $21^{mg},6$ (Quincke). Chaleur spécifique du sel fondu : 0,229 (Kopp) [1872], 0,2382 (Regnault) [1873]. Le borax fondu conduit bien l'électricité [1874].

Abandonné au contact de l'air, le borax anhydre en absorbe lentement l'humidité en devenant opaque. Au contact de l'eau, il se dissout facilement en se transformant en sel hydraté. Il est insoluble dans l'alcool,

1874. — [1857] Petrieff. Ber. Chem. Gesell. **7**-402-1874. — [1858] Hahn. Ar. der Pharm. **149**-146-1859. — [1858 a] Walden. Z. ph. Ch. **1**-548-1887. — [1859] Atterberg. B. Soc. Chim. (2)-**22**-350-1874. — [1860] Ebelmenn. An. Ch. Ph. (3)-**33**-34-1851. — [1861] Knop. An. Ch. Pharm. Liebig **157**-363-1871 ; **159**-36-1871. — [1862] Warren. Chem. N. **62**-181-1890. — [1863] Tate. J. Chem. Soc. **12**-160-1859. — [1863 a] Reischle. Z. anorg. Ch. **4**-166-1893. — [1864] Fihlol. An. Ch. Ph. (3)-**21**-415-1847. — [1865] Favre et Valson. C. R. **77**-579-1868-1873. — [1866] Quincke. An. Ph. Chem. Pogg. **135**-642-1868. — [1867] Schiff. An. Ch. Pharm. Lieb. **109**-325-1859. — [1868] Bedson et Williams. Ber. Chem. Gesell. **14**-2053-1881. — [1869] Riddle et Meyer. Ber. Chem. Gesell. **26**-2445- 1895. — [1870] Waldbott. J. Am. Chem. Soc. **16**-410-1894. — [1871] Norton et Roth. J. Am. Chem. Soc. **19**-155-1897. — [1872] Kopp. An. Chem. Pharm. Liebig. Beibl. **3**-1-1864. — [1873] Regnault. An. Ch. Ph. (3)-**1**-167-1841. — [1874] Burckhardt. Jenaische Zeit. Med. und.

[*V. THOMAS.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

mais s'y dissout bien en présence d'acétate de soude [1875]. Il est soluble aussi dans la glycérine.

BORATES DE SODIUM HYDRATÉS

Les hydrates du borate de sodium s'obtiennent par l'action de l'hydrate, du carbonate ou même du sulfure de sodium sur l'acide borique, en présence de l'eau [1877 à 1879]. Au point de vue industriel, une petite quantité de borax est extraite du tinkal brut et de la boronatrocalcite, mais la majeure partie est préparée à partir de l'acide borique et du borate de chaux naturels.

Le traitement du tinkal est en général très simple et a pour but de le débarrasser des matières grasses dont il est souillé. Celles-ci sont, suivant les cas, saponifiées par un traitement à l'alcali ou à la chaux, ou brûlées par calcination avec du nitrate de soude (Clouet) [1880]. Quant aux borates naturels, un traitement par le carbonate de soude suffit pour éliminer toute la chaux. On purifie ensuite le sel par cristallisation [1881-1882].

Borax prismatique $B^4O^7Na^2.10H^2O$. — Cet hydrate est celui qui se dépose des solutions de borax à la température ordinaire [1885 à 1892]. Gros cristaux transparents du système monoclinique, dont les constantes physiques ont été déterminées par divers auteurs [1893 à 1905]. $D_{170} = 1,6957$ (Dewar). Exposés à l'air humide, les cristaux s'effleurissent et deviennent opaques ; ils se dissolvent facilement à chaud [1905], en donnant des solutions qui se sursaturent très facilement [1904]. La solubilité à 20 est 7,88.

La densité des solutions a été étudiée par Michel et Krafts [1906 à 1908]. Les points d'ébullition par Gerlach [1907], et la conductibilité des solutions par Walden [1909].)

En solution, le borax est dissocié en sel acide et en soude ; sa réaction est fortement alcaline au tournesol et brunit le papier de curcuma

Naturw. **5**-393-1870. — [1878] Stromeyer. An. Ch. Pharm. Liebig **100**-82-1856. — [1877] Kœhnke. Ar. der Pharm. **89**-279-1844. — [1878] Payen. Rev. Chim. Ind. Paris 222-1849. — [1879] Jean. B. Soc. Chim. (2)-**10**-336-1868. — [1880] Clouet. Polyt. J. Dingler **142**-395-1856. — [1881] Durand. B. Soc. Enc. (3)-**4**-444-1877. — [1882] Lunge. Polyt. J. Dingler **181**-370-1866. — [1883] Berzélius. J. Chem. Schweig **23**-160-1818 ; An. Ph. Chem. Pogg. **2**-113-1824 ; **33**-98-1854 ; **34**-566-1855. — [1884] Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **49**-445-1840. — [1885] Ebelmen. An. Ch. Ph. (3)-**16**-129-1846 ; **17**-54-1846 ; **33**-34-1851. — [1886] Ebelmen. An. Ch. Ph. (3)-**17**-54-1846. — [1887] Tunnermann. Ar. Kastner **20**-1-1830. — [1888] Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **80**-269-1850 ; **86**-561-1852 ; **87**-1 et 470-1852 ; **88**-299 et 482-1853 ; **89**-473-1853 ; **91**-452-1854. — [1889] Bolley. An. Ch. Pharm. Liebig **68**-122-1848. — [1890] Herapath. An. Ch. Pharm. Liebig **72**-254-1849 ; Ph. Mag. (3)-**34**-375-1849. — [1891] Laurent. An. Ch. Ph. (2)-**67**-215-1838. — [1892] Tissier. C. R. **39**-192-1854 ; **45**-411-1857. — [1893] De Senarmont. An. Ch. Ph. (3)-**41**-336-1854. — [1894] Tschermak. Sitz. Akad. Wien, **57**-641-1868. — [1895] Fihlol. An. Ch. Ph. (3)-**21**-415-1847. — [1896] Schiff. An. Ch. Pharm. Liebig **109**-325-1859. — [1897] Joule et Playfair. J. Chem. Soc. **2**-401-1845. — [1898] Favre et Valson. C. R. **77**-579-1873. — [1899] Berzélius. An. Ch. Pharm. Liebig **28**-3-1838. — [1900] Stolba. J. prakt. Chem. **97**-503-1866. — [1901] Smith. Am. J. Pharm. **53**-148-1881. — [1902] Dewar. Chem. N. **85**-289-1902. — [1903] Kopp. An. Ch. Pharm. Liebig. Beibl. **3**-289-1864. — [1904] Tomlinson. Chem. N. **18**-2-1868. — [1905] Poggiale. An. Ch. Ph. (3)-463-1845. — [1906] Stolba. J. prakt. Chem. **97**-503-1866. — [1907] Gerlach. Z. anal. Chem. **28**-473-1889. — [1908] Michel et Krafts. An. Ch. Ph. (3)-**41**-482-1854. — [1909] Walden. Z. ph. Ch. **1**-529-1887. — [1910] Herzog. Ar.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

(Herzog) ([1910]). Cette hydrolyse ([1911-1912]) explique l'action qu'exercent, sur les solutions de borax, les acides les plus faibles et les halogènes ([1913 à 1916]). Ces corps réagissent ainsi qu'avec les alcalis caustiques avec mise en liberté d'acide borique ou tout au moins de métaborate BO^2Na. Si l'on évapore ces liquides, l'acide borique, acide fixe, déplace à nouveau l'acide volatil du sel formé et le résidu consiste en borax pur. Avec l'acide chlorhydrique cependant, le résidu est un mélange de chlorure et d'acide borique. Avec l'acide arsénieux, on peut obtenir une combinaison double (Schweizer) ([1914]). Additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque, la solution de borate dégage de l'ammoniac, en même temps que prennent naissance des borates acides (Bolley) ([1917]).

D'après Kebler ([1918]), la glycérine et plusieurs autres alcools plurivalents réagissent sur les solutions de borax d'une façon catalytique en les dédoublant en acide borique et métaborate.

En solution aqueuse, le borax possède la même conductibilité électrique et le même poids moléculaire qu'un mélange de deux molécules d'acide borique et d'une molécule de soude. Voyez aussi : ([1920 à 1921 *a*]).

Lorsque l'on distille du borax avec de l'alcool méthylique, une partie de l'acide borique, 60 pour 100 environ, passe à la distillation (Gladding, Beythien et Hempel, Polenske) ([1922 à 1925]). En traitant le résidu par de l'éther, Polenske a pu isoler une combinaison de perborate et d'alcool de formule $BO^3Na + 5\,CH^3.OH$.

Borax octaédrique $B^4O^7Na^2.5\,H^2O$. — La découverte commerciale de ce sel est due à Buran, sa découverte chimique à Payen ([1925-1926]). Le borax octaédrique, comme le borax prismatique, peut s'obtenir à basse température : la forme octaédrique prend naissance spontanément par le refroidissement d'une solution chaude ou par évaporation à froid d'une solution étendue; sa formation est analogue à celle du sulfate de soude à 7 molécules d'eau dans les solutions concentrées de sulfate. La forme prismatique ne se produit, dans les solutions sursaturées, qu'au contact d'un cristal prismatique, comme les cristaux de sulfate à $10\,H^2O$. La limite supérieure de température, au delà de laquelle on ne peut observer la forme prismatique, est voisine de 56° (Gernez) ([1927]).

Octaèdres du système hexagonal ([1928]) qui, au contact de l'air, deviennent opaques, en absorbant l'humidité et en se transformant en borax prismatique. A l'air sec, les cristaux restent transparents. $D = 1{,}815$.

der Pharm. **86**-17-1843. — ([1911]) Rose. J. prakt. Chem. **57**-126-1852. — ([1912]) Shield. Z. ph. Chem. **12**-176-1893. — ([1913]) Bareswill. J. Pharm. Ch. (3)-**7**-462-1845. — ([1914]) Hennebeng. Chem. Pharm. Centr. Bl. 309-1850. — ([1915]) Bottomley. J. de pharmacie d'Anvers. **31**-362-1875. — ([1916]) Georgievic. J. prakt. Chem. (2)-**37**-118-1888. — ([1917]) Bolley. An. Ch. Pharm. Liebig **68**-122-1848. — ([1918]) Kebler. Z. anorg. Ch. **7**-429-1894. — ([1920]) Shield. Ph. Mag. (5)-**35**- 365-1893. — ([1921]) Shelton. Proc. Chem. Soc. **18**-169-1902. — ([1921 *a*]) Noyes et Whitney. Z. ph. Ch. **15**-694-1894. — ([1922]) Gladding. J. Am. Chem. Soc. **20**-288-1898. — ([1923]) Beythien et Hempel. Z. unters. Nahr. Genuss. **2**-842-1899. — ([1924]) Polenske. Arb. Kais. Ges. Amt. **17**-564-1900. — ([1925]) Payen. J. Chim. Méd. (1)-**3**-594-1827. — ([1926]) Soubeyran et Pellerin. J. Pharm. Ch. (2)-**14**-170-1828. — ([1927]) Gernez. C. R. **78**-68-1874. — ([1928]) Azruni. An. Ph. Chem. Pogg. **158**-250-1876. — ([1929]) Bechi. Am. J. Sc. (2)-**17**-

[*V. THOMAS.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Pour l'obtenir en grande quantité, le mieux est de faire cristalliser les solutions de borax entre 56° et 70°.

D'après Le Chatelier la formule du biborate de sodium serait $B^2O^4Na\ 1/2H$.

— $2B^4O^7Na^2.4H^2O$. — Ce sel a été obtenu par Schweizer à l'état amorphe en évaporant, à 100°, au bain-marie, une solution de borax (1914).

— $B^4O^7Na^2.2{,}5H^2O$. — Il a été trouvé par Becchi dans les lagunes de Toscane (1929).

Borates basiques. — Ces sels basiques prennent naissance en fondant de l'acide borique avec la soude caustique ou carbonatée (voy. aussi p. 590). Par voie humide, il se formerait, d'après Barthe (1935), du métaborate, tandis que, d'après Tunnermann (1936), on ne pourrait obtenir que du borax. On a décrit les sels suivants :

— $2B^2O^5.3Na^2O$ (1930-1931).

— $3B^2O^5.5Na^2O$ (1932).

— $B^2O^5.3Na^2O$ (1933-1934).

Borates acides. — Les sels acides se forment, par voie humide, dans l'action des acides sur les solutions de borax, ou, par voie sèche, en fondant les alcalis avec un excès d'acide borique (1935 et 1937 à 1940). Ont été signalés :

— $4B^2O^5.Na^2O$ (Le Chatelier).

— $4B^2O^5.Na^2O.10H^2O$. — Bolley (1917) a obtenu cet hydrate en faisant bouillir une solution de borax avec deux molécules de chlorhydrate d'ammoniaque. Petits cristaux, solubles dans cinq à six parties d'eau froide, sans action sur le tournesol et le curcuma.

— $5B^2O^5.2Na^2O$ (Barthe).

— $24B^2O^5.5Na^2O + 2H^2O$ (Laurent).

— $6B^2O^5.Na^2O$ (Laurent). — (Voy. aussi Noyes et Whitney) (1940 *a*).

Perborate de sodium $BO^3Na, 4H^2O$ (1941 à 1943). — On ne connaît qu'un sel bien défini, décrit par Melikoff et Pissarjewsky. Il se forme en ajoutant une solution de borax, à de l'eau oxygénée et à de la soude caustique dans le rapport voulu pour avoir BO^3Na. On maintient la liqueur une heure à 40°. Si, à la solution refroidie, on ajoute un léger excès d'eau oxygénée et de soude, et que l'on abaisse la température à — 10°, après addition d'un volume égal d'alcool, on obtient une masse cristallisée de

129-1854. — (1930) Arfewson. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-**2**-131-1824. — (1931) Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **80**-269-1850. — (1932) Bloxam. J. Chem. Soc. **14**-145-1861. — (1933) Bloxam. J. Chem. Soc. **12**-177-1859. — (1934) Mallard. C. R. **75**-472-1872. — (1935) Barthe. J. Pharm. Ch. (6)**1**-505-1895. — (1936) Tunnermann. Archiv. Kastner. **20**-8-1834. — (1937) Gay-Lussac. An. Ch. Ph. (2)-**49**-525-1832. — (1938) Laurent. C. R. **29**-5-1849; An. Ch. Ph. (2)-**67**-218-1838. — (1939) Le Chatelier. B. Soc. Chim. (3)-**21**-55-1899. — (1940) Atterberg. Ofver. k. Vetensk. Akad. Förh. 16-1874. — (1940 *a*) Noyes et Whitney. Z. ph. Ch. **15**-694-1894. — (1941) Constam-Benett Z. anorg. Ch. **25**-265-1900; Tanatar. **26**-345-1901; Z. ph. Chem. **26**-152-1898. — (1942) Constam et Benett. Z. anorg. Ch. **25**-268-1900; **26**-451-1901. — (1943) Melikof et Pissarjewsky. Z. anorg. Ch. **20**-153-1899. — (1944) Berzélius.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

composition variable et comprise entre $BO^3Na\,O$ et BO^3Na. Ce sel se dissout dans l'eau avec dégagement d'oxygène; la liqueur laisse déposer, lorsque le dégagement gazeux a cessé, du perborate $BO^3Na.4H^2O$. Prismes monocliniques, stables à l'air; 100 gr d'eau dissolvent $1^{gr},17$ de sel.

Fluoxyborates de sodium. — Les sels, décrits par Berzélius, comme étant des fluoxyborates, ne représentent que des mélanges en proportions variables de fluorure et de borate [1944-1945].

—— $P^2O^5.B^2O^5.2Na^2O$. — Composé non isolé dont l'existence a été indiquée par Prinvault dans l'action à chaud de l'acide borique sur le pyrophosphate de sodium [1946].

—— $As^2O^2Na + 2B^2O^5.Na^2O + B^2O^5As^2O^5 + 5H^2O$. — Cette combinaison a été obtenue, en faisant digérer une solution saturée de borax avec de l'acide arsénieux. Aiguilles cristallines très solubles dans l'eau [1947].

Carbure de sodium C^2Na^2. — Le carbure de sodium a été signalé d'abord par Berthelot [1948]; ce corps a été étudié ensuite par De Forcrand [1949] et Matignon [1950]. Il prend naissance en chauffant le sodium dans un courant d'acétylène, entre 220 et 250°. L'attaque du cyanure de sodium, par le magnésium, fournit un mélange de carbure et de sodium métallique (Erdmann). Moissan l'a préparé par dissociation de l'acétylène monosodique.

C'est une poudre blanche très oxydable ($D_{15} = 1,575$). L'eau la décompose violemment avec dégagement d'acétylène. Elle ne détone ni par le choc, ni par le frottement. L'oxygène la transforme en carbonate; le chlore donne un dépôt de charbon avec dégagement de lumière; la réaction est explosive avec le brome, moins violente avec l'iode. Le phosphore donne du phosphure de sodium, l'acide chlorhydrique, du chlorure, du charbon et de l'hydrogène. Les anhydrides carbonique et sulfureux réagissent avec dégagement de lumière, dès la température ordinaire. L'oxyde de carbone ne réagit qu'au-dessus de 250°. La réaction, avec l'hydrogène sulfuré, est moins vive qu'avec les corps précédents. Quant aux oxydes d'azote, ils ne réagissent qu'à température élevée. Tous les corps oxydants (chlorate, nitrate, chromate), ainsi que les chlorures et les bromures, surtout ceux de phosphore, d'aluminium, de fer, de plomb, réagissent très violemment. Chaleur de formation : $C^2H^2_{gaz} + Na^2_{sol} = H^2_{gaz} + C^2Na^2_{sol} + 48^{Cal},39$; $C^2_{diam} + Na^2_{sol} = C^2Na^2 - 9^{Cal},76$ [1949].

Acétylure monosodique C^2HNa ou $[C^2H^2.C^2Na^2]$. — Poudre blanche, obtenue comme le carbure précédent (Matignon) [1950]. Il faut opérer vers 190°, car vers 210-220°, ce carbure perd de l'acétylène et se

An. Ph. Chem. Pogg. **58**-505-1843; **59**-505-1843. — [1945] Bassrow. C. R. **79**-485-1874. — [1946] Prinvault. C. R. **74**-1249-1872. — [1947] Henneberg. Chem. Pharm. Centr. Bl. 509-1850. — [1948] Berthelot. An. Ch. Ph. (4)-**9**-403-1866. — [1949] De Forcrand. C. R. **120**-1215-1895; **124**-1153-1897. — [1950] Matignon. C. R. **124**-775 et 1026-1897; **125**-1053-1897. — [1951] Moissan. B. Soc. Chim. (3)-**19**-867-1898. — [1952] Hilgard. Ber. Chem.

[V. THOMAS.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

transforme en C^2Na^2. Moissan [1951] l'a obtenu en cristaux lamellaires, d'apparence rhomboédrique, très déliquescents, en faisant réagir l'acétylène sur le sodammonium. Il est insoluble dans l'éther et la benzine. Il prend feu dans le chlore et le brome à la température ordinaire; l'acide azotique monohydraté l'oxyde aussi avec dégagement de lumière. L'iode, en solution benzénique, le décompose en carbure C^2Na^2 et iodure de carbone; l'alcool provoque un dégagement d'acétylène comme le fait l'eau, en même temps qu'il y a formation d'éthylate de sodium. Chauffé dans le vide, il perd de l'acétylène et donne du carbure C^2Na^2.

Sodium carbonyle $(CO^2)Na$. — Ce composé a été découvert par Joannis [1306].

Carbonates de soude. — **État naturel.** — Les carbonates de soude se rencontrent dans un très grand nombre d'eaux naturelles, quelquefois même, en quantités considérables, comme dans certaines eaux d'Égypte, de Californie, du Mexique. Les efflorescences murales sont souvent aussi constituées par du carbonate de soude mélangé de sulfate, mais tout à fait exempt de nitrite ou de nitrate. Indépendamment de l'*urao* et du *trona*, on rencontre encore le carbonate de soude, sous forme de sel double, en combinaison avec le carbonate de chaux (gay-lussite). Pour les gisements de carbonate de soude et la formation des dépôts, voyez [1952 à 1978].

CARBONATE NEUTRE DE SODIUM $CO^3Na^2 = 106{,}10$. (C : 11,31 ; Na : 45,45 ; O : 45,24)

Il est obtenu par déshydratation des sels hydratés à 100°. Poudre blanche qui ne fond qu'à haute température [1979 à 1986]. PF : 1098 (Meyer et Riddle), 861° (Mac Crae). Déjà à la température de fusion, même dans un courant d'acide carbonique, il perd un peu de gaz carbonique (Jacquelain) [1987]. Au rouge blanc, la perte est déjà très notable [1988 à 1992]. En pré-

Gesell. **25**-3624-1892. — [1953] Tanatar. Ber. Chem. Gesell. **29**-1034-1896. — [1954] Mélikof. J. Soc. Phys. Chim. Russe **28**-3071896. — [1955] Haines. Pharm. J. (2)-**5**-26-1865. — [1956] Abich. J. prakt. Chem. **38**-4-1846. — [1957] Chatard. Voy. Z. angew. Chem. **6**- 5-1895. — [1958] Sickenberger. Chem. Zeit. **16**-1645 et 1691-1892. — [1959] Lunge. Z. angew. Ch. **6**-5-1893. — [1960] Zepharovich et Reinitzer. Z. angew. Chem. **6**-574-1895. — [1961] Fanar. An. Ch. Ph. (2)-**2**-432-1816. — [1962] Boussingault. An. Ch. Ph. (2)-**29**-110-1825. — [1963] Montdésir. C. R. **104**-1505-1887. — [1964] Jahresb. Techn. **8**-225-1862. — [1965] Moser. Jahresb. **12**-812-1859. — [1966] Schapringer. Polyt. J. Dingler **189**-495-1868. — [1967] Volland. Handbuch der Sodaindustrie Lunge **2**-260. — [1967] D'Arcet. C. R. **21**-579-1845. — [1968] Landerer. Jahresb. Tech. **2**-68-1856. — [1969] Chaucourtois. Handbuch der Sodaindustrie Lunge **2**-260. — [1970] Wallace. Chem. N. **27**-205-1873. — [1972] Haines. Jahresb. Techn. **10**-169-1864. — [1973] Keller. Chem. Zeit. **14**-921-1890. — [1974] Girardin. J. prakt. Chem. **36**-125-1845. — [1975] Becker. Jahresb. Techn. **5**-155-1859. — [1976] Andreossi. Journal de physique. **50**-405-1800. — [1977] Pichard. C. R. **83**-1104-1876. — [1978] Boussingault et Cordier. An. Ch. Ph. (2)-**31**-270-1826. — [1979] Meyer et Riddle. Ber. Chem. Gesell. **26**-2443-1893. — [1980] Braun. An. Ph. Chem. Pogg. **154**-161-1875. — [1981] Unger. An. Ch. Pharm. Liebig **63**-265-1847. — [1982] Heycock et Neuville. J. Chem. Soc. **67**-160-1895. — [1983] Mac Crae. An. Ph. Chem. Wiedem. **55**-95-1895. — [1984] Le Chatelier. C. R. **118**-550, 415 et 711-1894. — [1985] Ramsay et Eumorfopoulos. Ph. Mag. (5)-**41**-560-1902. — [1986] Carnelley. J. Chem. Soc. **33**-275-1878. — [1987] Jacquelain. An Ph. Ch. (5)-**32**-195-1951. — [1988] Hiortdall. C. R. **61**-175-1865. — [1989] Kissling. Z. angew. Chem. **3**-265-1890. — [1990] Scherer. An. Ch. Pharm. Liebig. **116**-154-1860. — [1991] Hefelmann. Z. angew. Ch.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

sence de vapeur d'eau, la décomposition se produit au rouge, $D_{20,5} = 2,407$ ([1995 à 1997]). Pour d'autres constantes physiques, voyez Regnault, Kopp, Bunsen, etc. ([1998 à 2001]). D'après Norton et Roth, la volatilité est 7,58 fois plus petite que celle du chlorure de sodium ([2001]).

Le carbonate de soude se dissout très facilement dans l'eau en se transformant en sel hydraté ([2002]). La dissolution se fait toujours avec un dégagement de chaleur. Cette chaleur de dissolution varie, du reste, suivant que le sel a été fondu ou non, et sa détermination a permis de mettre en évidence la transformation éprouvée par le sel, au moment de la fusion ([2003 à 2005]). Le sel est insoluble dans l'alcool et dans l'ammoniaque liquide ([2006]), insoluble aussi dans le sulfure de carbone ([2007]).

Le carbonate de sodium est attaqué à froid par le fluor (Moissan).

Le soufre réagit sur le carbonate de soude avec formation d'hyposulfite et de sulfure (foie de soufre), le phosphore donne du phosphate ordinaire ([2008]). Le charbon donne, au rouge, du sodium métallique ([2009–2009 *bis*–2010]); le silicium passe à l'état de silicate ([2010 *a*]); avec l'aluminium, on obtient un dépôt de charbon, en même temps que se forment du sodium et de l'alumine ([2011]). Le tétrachlorure de carbone fournit du chlorure de sodium, de l'acide carbonique et de l'oxychlorure ([2012]).

Les acides fixes, tels que la silice, l'acide titanique, la zircone, mettent de l'acide carbonique en liberté. La quantité d'acide carbonique dégagée tend vers une limite qui ne peut être dépassée et qui croît, d'une manière continue, avec la température. Le phénomène est comparable, jusqu'à un certain point, à l'éthérification des alcools. Avec l'acide borique, l'alumine, l'oxyde de fer, la réaction est différente; il ne s'établit pas d'équilibre, mais il se formerait de suite, d'après certains auteurs, de l'aluminate, du ferrite et du métaborate ([1992 et 2010, 1988 et 2013]).

Le sulfure de fer réagit sur le carbonate de soude avec formation de soude et de sulfure ferroso-sodique, Kopp ([2014]).

Le carbonate de soude est décomposé par le courant électrique avec formation de soude et d'acide carbonique : il y a, en même temps, mise en liberté d'un peu de charbon ([2015–2016]). Pour la réduction du carbonate par le charbon, sous l'influence de l'arc électrique, voyez Moissan ([2017]).

2-262-1889. — ([1992]) Mallard. An. Ch. Ph. (4)-**28**-86-1873. — ([1993]) Favre et Valson. C. R. **77**-579-1873. — ([1994]) Quincke. An. Ph. Chem. Pogg. **138**-141-1869. — ([1995]) Karsten. J. Chem. Ph. Schweig **65**-420-1832. — ([1996]) Filhol. An. Ch. Ph. (3)-**21**-415-1847. — ([1997]) Joule et Playfair. J. Chem. Soc. **2**-401-1845. — ([1998]) Regnault. An. Ch. Ph. (3)-**1**-29-1841. — ([1999]) Kopp. An. Ch. Pharm. Liebig. Beibl. **3**-1-1864. — ([2000]) Bunsen. An. Ch. Pharm. Liebig **138**-257-1866. — ([2001]) Norton et Roth. J. Am. Chem. Soc. **19**-155-1897. — ([2002]) Löwel. An. Ch. Ph. (3)-**33**-345-1851. — ([2003]) Berthelot et Ilosway. An. Ch. Ph. (5)-**29**-506-1883. — ([2004]) Thomsen. Thermoch. Unters. Leipzig 1882. — ([2005]) Pickering. J. Chem. Soc. **51**-72-1887. — ([2006]) Franklin et Kraus. Am. Chem. J. **20**-824-1898. — ([2007]) Arctowsky. Z. anorg. Ch. **6**-255-1894. — ([2008]) Dragendorff. Chem. Centr. Bl. 865-1861. — ([2009]) Curandeau. An. Ch. **66**-97-1808. — ([2009 *a*]) Mac Tear. Chem. N. **37**-271-1878. — ([2010]) Stromeyer. An. Ch. Pharm. Liebig. **107**-366-1858. — ([2010 *a*]) Vigouroux. An. Ch. Ph. (7)-**12**-49-1897. — ([2011]) Léon Frank. Chem. Zeit. **22**-236-1898. — ([2012]) Quantin. C. R. **106**-1074-1887. — ([2013]) Venable et Clarke. J. Am. Ch. Soc. **18**-434-1896. — ([2014]) Kopp. B. Soc. Chim. (2)-**5**-

[*V. THOMAS*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

CARBONATE DE SODIUM HYDRATÉ $CO^3Na^2.10H^2O$.

Préparation. — Il est produit actuellement, dans la grande industrie chimique, par deux procédés différents : le procédé Leblanc et le procédé Solvay. (Voyez p. 416.)

Dans le procédé Leblanc, on chauffe à haute température un mélange de sulfate de soude, de calcaire et de houille. La réaction principale s'accomplit d'après les formules

$$5SO^4Na^2 + 10C = 5Na^2S + 10CO^2$$
$$5Na^2S + 7CO^3Ca = 5CO^3Na^2 + 5CaS + 2CaO + 2CO^2.$$

Le procédé Solvay, ou procédé à l'ammoniaque, consiste à décomposer le sel marin par une dissolution de bicarbonate d'ammoniaque. Par double décomposition, il se produit du bicarbonate qu'on transforme ultérieurement en carbonate par calcination.

Modes de formation. — Parmi les autres procédés proposés pour la préparation du carbonate de soude, mentionnons les plus importants : 1° *Décomposition du sulfate de soude par l'oxyde de fer et le charbon.* Ce procédé a été proposé en 1775, par Malherbe et perfectionné par Kopp en 1854; 2° *Décomposition du sel marin par la silice, l'alumine*, etc. Le principe de cette méthode consiste à transformer le sel marin en un sel peu stable (silicate, aluminate) décomposable ensuite par l'acide carbonique; 3° *Décomposition directe de la cryolithe par le carbonate de chaux*; 4° *Décomposition du nitrate de soude par le carbonate de potasse.* Cette double décomposition est utilisée pour la fabrication du nitrate de potasse, si bien que le carbonate de soude devient ici un produit accessoire de fabrication ([2017 a]).

Propriétés. — Prismes rhomboïdaux ou pyramides tronquées réunies par la base, appartenant au système clinorhombique ([2018 à 2020 et 2015]), et subissant la fusion aqueuse à 35°,10. (Richard et Churchill) ([2021]). Le sel est isomorphe avec le sulfite de soude $SO^3Na^2 + 10H^2O$ (Traube) ([2022]). D_{17} : 1,4460 ([2023 à 2027]). Coefficient de dilatation : 0,0000787 ([2027]).

Au contact de l'air, le sel s'effleurit; à 12°,5, d'après Schindler ([2027 a]), on obtiendrait comme produit d'efflorescence l'hydrate à $5H^2O$. Entre 15 et 35°, la tension de dissociation croit régulièrement avec la température. A 35°, tout le sel est transformé en monohydrate ([2028 à 2030]).

207-1866. — ([2015]) Burckhard. Jenaische Zeit. Medicin u. Naturw. **5**-395-1870. — ([2016]) Favre et Valson. C. R. **78**-668-1874. — ([2017]) Moissan. B. Soc. Chim. (3)-**19**-867-1898. — ([2017 a]) Clobz. C. R. **96**-1446. — ([2018]) Mohs. An. Ph. Chem. Pogg. **5**-369-1825. — ([2019]) Brooke. Annals. of Philosophy. **22**-287-1823. — ([2020]) De Senarmont. An. Ch. Ph. (3)-**41**-356-1854. — ([2021]) Richards et Churchill. Chem. N. **79**-149-1899. — ([2022]) [Traube. Z. Kryst. **22**-145-1893. — ([2023]) Schiff. An. Ch. Pharm. Liebig **108**-354-1858; **113**-185-1860. — ([2024]) Joule et Playfair. J. Chem. Soc. **2**-401-1845. — ([2025]) Favre et Valson. C. R. **77**-579-1875. — ([2026]) Holker. Ph. Mag. (3)-**27**-214-1845. — ([2027]) Dewar. Chem. N. **85**-289-1902. — ([2027 bis]) Schindler. Mag. für Pharm. **33**-18-1831. — ([2028]) Hammerl. Sitz. Akad. Wien. **85**-1004-1882. — ([2029]) Lescœur. An. Ch. Ph. (6)-**21**-514-1890. — ([2030]) Wattson. Ph. Mag. (5)-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le sel se dissout bien dans l'eau en donnant facilement des solutions sursaturées [2031]; la solubilité croît régulièrement avec la température jusqu'à 35°, température à laquelle l'hydrate se décompose, même en solution, en sel monohydraté $CO^3Na^2.H^2O$. Celui-ci continue ensuite à se dissoudre suivant une loi différente. Comme ce dernier hydrate est moins soluble à chaud qu'à froid, il en résulte que la solubilité du carbonate paraît passer par un maximum [2032 à 2034].

Voyez pour la densité des solutions : [2035 à 2040, et 2025], pour la chaleur spécifique : [2041-2042], pour la viscosité : [2043], pour le pouvoir réfringent : [2044], pour l'abaissement des points de congélation : [2045 à 2048], pour la conductibilité électrique : [2050-2051], pour la dissociation hydrolitique [2052 et 2052 a]. La solution saturée bout à 105° [2049].

La dissolution du carbonate de soude hydraté se fait toujours avec une absorption de chaleur de $-16^{Cal},16$ [2053 à 2055]. Soumise à l'électrolyse, cette dissolution fournit au pôle négatif du sodium, au pôle positif, un mélange d'oxygène et d'acide carbonique (Favre et Roche) [2056]. L'hydrogène sulfuré fournit du sulfhydrate, puis du sulfure (Sauerscheing) [2057].

Application. — La consommation du carbonate de soude est extrêmement importante. La facilité avec laquelle le carbonate de soude saponifie les graisses, le fait employer dans plusieurs industries (fabrication des savons, blanchiment, etc.). La fabrication des glaces et de la verrerie fine en consomme aussi de grandes quantités. Il est utilisé presque constamment pour la préparation des autres sels de soude (sulfite, hyposulfite, borate, etc).

— $CO^3Na^2.4H^2O$. — Cet hydrate a été décrit pour la première fois par Haidinger [2058]. Il se forme lorsqu'on abandonne l'hydrate à $10H^2O$ dans le vide, sur l'acide sulfurique, la chaux ou le chlorure de calcium, ou encore en laissant s'effleurir, aux environs de 28°, les sels plus riches en eau. Les solutions saturées aqueuses abandonnent aussi, à l'ébullition, des cristaux de monohydrate : elles fournissent le même sel lorsqu'on les évapore à 40°.

12-150-1888. — [2031] Tomlinson. Chem. N. **18**-2-1868. — [2032] Löwell. An. Ch. Ph. (3)-**33**-382-1851. — [2033] Payen. An. Ch. Ph. (3)-**43**-253-1855. — [2034] Kolb. An. Ch. Ph. (4)-**10**-106-1867. — [2035] Gerlach. Z. anal. Chem. **8**-279-1869. — [2036] Schiff. An. Ch. Pharm. Liebig **108**-354-1858; **113**-183-1860. — [2038] Michel et Kraft. An. Ch. Ph. (3)-**41**-482-1854. — [2039] Lunge. J. Soc. Chem. Ind. 320-1892. — [2040] Bermer. Rec. Pays-Bas **7**-268-1888. — [2041] De Marignac. Ar. Sc. ph. nat. (2)-**55**-113-1876. — [2042] Thomsen. An. Ph. Chem. Pogg. **142**-337-1871. — [2043] Nicol. J. Chem. Soc. **51**-589-1889. — [2044] Doumer. C. R. **110**-41-1890. — [2045] Raoult. C. R. **98**-510-1884. — [2046] Despretz. C. R. **5**-19-1837. — [2047] Jones. Z. ph. Ch. **12**-623-1893. — [2048] De Coppet. An. Ch. Ph. (4)-**23**-366-1871; **24**-545-1871; **25**-546-1872. — [2049] Legrand. An. Ch. Ph. (2)-**59**-423-1835. — [2050] Kohlrausch. An. Ph. Chem. Wiedm. **27**-643-1886. — [2051] Hein. An. Ph. Chem. Wiedm. **27**-643-1886. — [2052] Shields. Z. ph. Ch. **12**-476-1893. — [2052 a] Goldschmidt et Syngros. Z. anorg. Ch. **5**-158-1894. — [2053] Rüdorff. An. Ph. Chem. Pogg. **122**-337-1864; Ber. Chem. Gesell. **2**-68-1869. — [2054] Thomsen. Chem. Pharm. Centr. Bl. 650-1857. — [2055] Thomsen. Thermoch. Unters. Leipzig 1882. — [2056] Favre et Roche. C. R. **78**-1678-1874. — [2057] Sauerscheing.

[V. THOMAS.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le carbonate naturel ou *thermonatrite* a pour densité 1,5 à 1,6 ; dureté 1 à 1,5. Le carbonate artificiel est en prismes ou en tables du système rhombique (2059). Il perd son eau entre 87 et 100° sans subir la fusion aqueuse. Il est hygrométrique : sa tension, à 20°, n'est que de 3 ou 4 millimètres (Lescœur) (2060). Il se dissout facilement dans l'eau.

La solubilité est plus grande à froid qu'à chaud et toujours supérieure à celle des hydrates à 7 et à $10H^2O$ (Lœvel) (2061). La solution n'est stable que vers 17-18°. A cette température, la solution renferme 52,41 de carbonate anhydre. A des températures inférieures à 15°, la solution laisse déposer les hydrates à 7 ou à $10H^2O$.

— $CO^3Na^2.7H^2O$. — Cet hydrate prend naissance par refroidissement d'une solution saturée de carbonate de soude, à chaud, à l'abri des poussières atmosphériques; la cristallisation ne se produit, d'une façon certaine, qu'au contact d'un excès de sel non dissous. Le sel peut du reste exister sous deux modifications isomériques α et β se différenciant par leur forme cristalline et leur solubilité.

La modification α, instable, forme des agglomérations de rhomboèdres facilement solubles dans l'eau : elle est moins soluble que le sel monohydraté, mais plus soluble que la modification β, et plus soluble aussi que l'hydrate à $10H^2O$. Lœvel (2062), qui a signalé le premier cet hydrate, a observé sa formation dans un grand nombre de circonstances. Ce sel est caractérisé par la facilité avec laquelle il se transforme en sel β.

Cette variété β, stable, a été découverte par Thompson (2063) qui lui attribuait 8 molécules d'eau de cristallisation. Son étude a été faite surtout par Lœvel. Ce sel, moins soluble que le précédent, est plus soluble que l'hydrate à $10H^2O$. Une solution saturée de sel α est donc sursaturée par rapport au sel β et à l'hydrate à $10H^2O$. Le sel α se produit, par un refroidissement suffisant de la solution de carbonate de soude, maintenue en présence d'un excès de sel solide, chaque fois qu'on peut éviter la cristallisation de l'hydrate β ou de l'hydrate à $10H^2O$. Les solutions, d'où le sel α se dépose, laissent le plus souvent déposer le sel β par refroidissement. La transformation du sel α en sel β s'effectue en présence de la liqueur mère, à des températures très variables, quelquefois à 25°, mais le plus souvent au-dessous de 10° (vers 4°).

Le sel β est en prismes à 4 pans du système orthorhombique (2063-2064 et 2059) : il est isomorphe avec le sulfate à $7H^2O$. D : 1,51. A l'air sec, le sel est efflorescent; à 30°, il se transforme en monohydrate.

La cristallisation des solutions sursaturées se fait avec un dégagement de chaleur notable : cette quantité de chaleur est du reste plus considé-

Chem. Zeit. **14**-1569-1890. — (2058) Haidinger. An. Ph. Chem. Pogg. **5**-569-1825. — (2059) De Marignac. An. Min. (5)-**12**-1-1857. — (2060) Lescœur. An. Ch. Ph. (6)-**21**-512-1890. — (2061) Lövel. An. Ch. Ph. (5)-**44**-327-1855. — (2062) Lövel. An. Ch. Ph. (5)-**33**-354-1851. — (2063) Thompson. Annals of Philosophy. **26**-442- 1825. — (2064) Traube. Z. Kryst. **22**-145-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

rable pour le sel β que pour le sel α, mais toujours inférieure à celle observée avec l'hydrate à $10H^2O$.

— $4CO^3Na^2 5H^2O$. — Cet hydrate a été isolé par Haidinger [2065].

— $CO^3Na^2 . 2H^2O$. — Il constitue les efflorescences de quelques torrents des Cordillères (Schickendantz) [2066], Thomsen [2067].

— $2CO^3Na^2 . 5H^2O$. — Il a été obtenu par Morel [2068] soit par l'évaporation des solutions de carbonate entre 18° et 25°, soit en abandonnant à l'évaporation spontanée, au-dessous de 15°, un mélange de phosphate et de carbonate fondus dans leur eau de cristallisation. Prismes orthorhombiques.

— $CO^3Na^2 . 5H^2O$. — C'est le produit d'efflorescence de l'hydrate à $10H^2O$ à 12°,5 (Schindler) [2069]. Persoz a observé sa formation accidentelle dans la préparation du ferrocyanure de potassium [2070]. Octaèdres analogues à ceux du borax, faiblement efflorescents, solubles dans l'eau.

— $CO^3Na^2 . 6H^2O$. — Mitscherlich [2071] l'obtient cristallisé en faisant évaporer, à l'air, une dissolution de monosulfure. Il se dépose aussi abondamment, en mêlant des dissolutions aqueuses de sel marin et de carbonate de potasse.

— $CO^3Na^2 . 8H^2O$ (Thompson). — Voyez hydrate à $7H^2O$, variété β, p. 400.

— $CO^3Na^2 . 9H^2O$. — Jacquelain [2072] l'obtient en traitant une solution de carbonate neutre par un courant d'acide carbonique. Lorsqu'il s'est formé une petite quantité de bicarbonate, on fait cristalliser. On obtient d'abord du bicarbonate, ensuite des cristaux de carbonate à $9H^2O$.

— $CO^3Na^2 . + 15H^2O$. — Obtenu en refroidissant à — 20° une dissolution saturée de carbonate (Jacquelain).

BICARBONATE DE SODIUM CO^3NaH

Préparation. — Ce sel se forme dans la préparation du carbonate de soude par le procédé à l'ammoniaque. Il est très employé en thérapeutique et a été l'objet de nombreux travaux. On l'obtient par plusieurs méthodes : 1° *Action de l'acide carbonique sur le sel neutre* [2073 à 2082]. Pour que la combinaison se fasse aisément, il faut opérer en solution ou avec du carbonate de soude renfermant un peu d'eau (mélange de carbonate cristallisé et de carbonate desséché par exemple). Suivant Montdésir, la réaction est rendue plus facile, lorsque le carbonate est

1893. — [2065] Haidinger. An. Ph. Chem. Pogg. **6**-87-1826. — [2066] Schickendantz. An. Ch. Pharm. Liebig **115**-359-1860. — [2067] Thomsen. Ber. Chem. Gesell. **11**-2042-1876. — [2068] Morel. B. Soc. Min. **12**-546-1889. — [2069] Schindler. Mag. für Pharm. **33**-15-1831. — [2070] Persoz. Inst. **2**-168-1834. — [2071] Berzélius. An. Ph. Chem. Pogg. **8**-441-1826. — [2072] Jacquelain. C. R. **30**-106-1850. — [2073] Artus. Allgem. Pharm. Zeit. **1**-53-1843. — [2077] Chauning. Am. J. Sc. (2)-**5**-184-1848. — [2078] Montdésir. C. R. **104**-1102-1887. — [2079] Jacquelain. An. Ch. Ph. (3)-**32**-210-1851. — [2080] Mohr. An. Ch. Pharm. Liebig **19**-15-1836. — [2081] Kreuzburg. Archiv.-Kastner **16**-223 ; **17**-253. — [2082] Meyer. An. Ch. Pharm. Liebig. Supp. **2**-170-(1862-1865). —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

mélangé avec une petite quantité de bicarbonate; 2° *Action du carbonate de soude sur le carbonate d'ammoniaque* ([2083 à 2088]); 3° *Action ménagée des acides sur le carbonate de soude en solution* ([2089–2090]); 4° *Action de l'acide carbonique sous pression sur l'azotate de soude en présence d'ammoniaque* (Chance) ([2091]).

Propriétés — Prismes monocliniques ([2092]) qui perdent facilement de l'acide carbonique. D'après Kissling ([2093]), la décomposition du sel pur et sec ne commence que vers 70°; elle est totale à 125°. La décomposition du sel humide se fait dans le vide dès la température de 20° à 25° (Gautier) ([2094]). D. ([2095 à 2098]). 2,206 (Schrœder). Le sel se dissout dans l'eau : 8,15 0/0 à 10° ([2100 à 2101]). Pour la densité des solutions, voyez ([2097–2098]).

En solution, le sel se décompose avec une grande facilité en carbonate neutre et acide carbonique; la présence d'acide carbonique libre empêche la décomposition ([2105 à 2108]). Voyez aussi ([2052 a]). L'addition de sucre ou de gomme agit d'une façon analogue (Urbain) ([2108]). La tension de dissociation des solutions saturées est de 120 millimètres à 15°; 212 millimètres à 30° et 356 millimètres à 40° (Dibbits) ([2101 et 2109]).

Le bicarbonate a une saveur alcaline; sa solution est sans action sur le curcuma; elle rougit le tournesol et bleuit le papier de Fernambouc. La phénolphtaléine colore la solution en rouge à la température ordinaire, mais la coloration disparaît à 0° (Kuster) ([2110]). Par électrolyse, les solutions fournissent, au pôle positif, un mélange d'oxygène et d'acide carbonique ([211]).

Carbonates de sodium intermédiaires $C O^3 Na^2, n C O^3 Na H$. — C'est à cette série de sels intermédiaires qu'appartiennent l'*urao*, le *trona* et le *natron* naturels. Ces composés se préparent en faisant cristalliser, par refroidissement, une dissolution chaude renfermant un mélange de bicarbonate et de carbonate ([2112 à 2116]). Le trona est en prismes monocliniques. D = 2,112, dureté : 2,5 à 3 (Haidinger); l'urao

([2083]) Hopff. Rep. für Pharm. **25**-306-1827. — ([2084]) Schoy. Ar. der Pharm. **51**-157-1835. — ([2085]) Schindler. Mag. für Pharm. **33**-14 et 26-1851. — ([2086]) Winckler. Rep. für Pharm. **48**-215-1834. — ([2089]) Winckler. Mag. für Pharm. **19**-15-1827. — ([2089]) Behrens. J. Pharm. Ch. (3)-**4**-464-1843. — ([2090]) Frühling. Chem. Zeit. **14**-1569-1890. — ([2091]) Chance. Chem. Centr. Bl. 374-1887. — ([2092]) Schabus. Jahresb. 322-1854. — ([2093]) Kissling. Z. angew. Ch. **2**-332-1889; **3**-262-1890. — ([2094]) Gautier. C. R. **83**-275-1876. — ([2095]) Schrœder. Dichtigkeitmessungen. 1875. — ([2096]) Joule et Playfair. J. Chem. Soc. **2**-401-1845. — ([2097]) Stolba. J. prakt. Ch. **97**-503-1845. — ([2098]) Smith. Am. J. of. Pharm. **53**-148-1881. — ([2100]) Poggiale. An. Ch. Ph. (3)-**8**-468-1843. — ([2101]) Dibbits. J. prakt. Ch. **118**-417-1874. — ([2102]) Anthon. Polyt. J. Dingler **161**-216-1861. — ([2105]) Rose. An. Ph. Ch. Pogg. **34**-158-1835. — ([2104]) A. Gautier. C. R. **83**-275-1876. — ([2105]) Bodländer. Z. ph. Chem. **35**-23-1900. — ([2106]) Magnus. An. Ph. Chem. Pogg. **40**-590-1857. — ([2107]) Marchand. J. prakt. Ch. **35**-389-1845. — ([2108]) Urbain. C. R. **83**-545-1876. — ([2109]) Cameron et Briggs. J. of Phys. Chem. **5**-557-1901. — ([2110]) Küster. Z. anorg. Ch. **13**-127-1897. — ([2111]) Favre et Roche. C. R. **78**-1678-1874. — ([2112]) Döbereiner. An. Ph. Gilbert **72**-215-1822. — ([2113]) Montdésir. C. R. **104**-1505-1887. — ([2114]) Winckler. Rep. für Pharm. **48**-215-1834. — ([2116]) Berthollet. Mémoires d'Arcueil **2**-475-1809. — ([2117]) Haidinger. An.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

est à aiguilles prismatiques, d'aspect vitreux, de densité un peu inférieure à celle du carbonate de chaux.

Les produits naturels sont du reste dans un état de pureté très variable; à côté de sels presque purs, on rencontre des produits ne renfermant guère que 35 pour 100 de carbonate. L'analyse fournit des nombres qui sont compris entre les compositions limites ([2117 à 2127]). $(CO^3)^2Na^3H$ et $(CO^3)^5Na^4H^2$.

Ont été préparés les carbonates intermédiaires suivants :

— $(CO^3)^5Na^4H^2 . 4H^2O$. — Montdidier ([2115]) l'obtient en dissolvant, dans 100 parties d'eau, 28 parties de chlorure de sodium et 28 parties de cristaux de soude; on chauffe à l'ébullition et dans la liqueur on verse, par petites portions, un mélange solide de 8 parties de bicarbonate et de 27 parties de carbonate cristallisé bien broyés ensemble. Après dissolution complète, on laisse refroidir très lentement. Aiguilles très fines. La solution n'est stable qu'au-dessus de 25° et en présence d'un grand excès de carbonate de soude.

D'après Rose ([2103]), les solutions abandonnent par cristallisation dans le vide un mélange de bicarbonate et de carbonate de soude.

— $(CO^3)^5Na^4H^2 . 3H^2O$ ([2122]). — Ce carbonate a été isolé par Hermann.

— $(CO^3)^5Na^4H^2 . 4H^2O$. — Schickendantz a trouvé cette composition à quelques efflorescences du Rio de Hualpii (torrent des Cordillères).

— $(CO^3)^5Na^4H^2 . 6H^2O$ ([2120]). — Il a été décrit par Bradley et Reynold.

— $(CO^3)^2Na^3H . 2H^2O$ ([2121-2125-2124-2129]). — Ce sel renferme une molécule de carbonate neutre et une de carbonate acide.

Sa solubilité du sesquicarbonate a été déterminée par Poggiale ([2128]).

Percarbonates de sodium. — Tanatar a obtenu, par l'action de l'eau oxygénée sur les dissolutions de carbonate de soude, deux composés de formule : $CO^4Na^2 + 1,5H^2O^2$ et $CO^4Na^2 + 1/2H^2O^2 + H^2O$.

Ces composés, solubles dans l'eau avec absorption de chaleur, se différencient nettement du percarbonate obtenu par électrolyse d'une solution de carbonate de potassium. A 100°, ils perdent de l'oxygène et de l'eau, mais pas d'acide carbonique. En solution, ils paraissent se dédoubler en carbonate et eau oxygénée ([2130]).

— $4SO^4Na^2 . CO^3Na^2 + 0,5NaCl$. — Ce sel se trouve à l'état naturel dans la Nouvelle-Calédonie : c'est la Hanksite. Cristaux orthorhombiques ($D = 2,562$; dureté : 3 à 3,5), facilement solubles dans l'eau ([2131-2132]).

Ph. Chem. Pogg. **5**-367-1825. — ([2118]) Remy. J. prakt. Ch. **57**-321-1852. — ([2110]) Popp. An. Ch. Pharm. Liebig **155**-348-1870. — ([2120]) Bradley et Reynold. Pharm. J. **12**-515-1853. — ([2121]) Laurent. An. Ch. Ph. (3)-**36**-348-1852. — ([2122]) Hermann. J. prakt. Ch. **26**-312-1842. — ([2123]) Winckler. Z. angew. Ch. **6**-445-1893. — ([2124]) Reinitzer. Z. angew. Ch. **6**-573-1893. — ([2125]) Palacio-Faxar. An. Ch. Ph. (2)-**2**-432-1816. — ([2127]) Rivero et Boussingault. An. Ch. Ph. (2)-**29**-110-1825. — ([2129]) Poggiale. An. Ch. Ph. (3)-**8**-468-1843. — ([2129]) Watt. et Richards. Ber. Chem. Gesell. (extrait) **21**-553-1888. — ([2130]) Tanatar. Ber. Chem. Gesell. **32**-1544-1899. — ([2131]) Hidden. Am. J. Sc. (3)-**30**-156-1885. — ([2132]) Dana et Penfield. Am.

[*V. THOMAS.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

— $2SO^3Na^2.CO^3Na^2 + 21H^2O$. — Il a été obtenu par Johnson (2133) en faisant cristalliser une solution renfermant, pour 7 parties de sulfite cristallisé, 4 parties de carbonate de soude en cristaux inaltérables à l'air à température ordinaire. A 100°, ils deviennent anhydres.

Sulfocarbonate de sodium CS^3Na^2. — Huseman (2134) l'obtient en saturant une solution concentrée de soude par de l'hydrogène sulfuré, ajoutant de la soude pour transformer en sulfure neutre et laissant digérer avec du sulfure de carbone en excès. On obtient ainsi un liquide rouge cerise donnant une double décomposition avec le bromure d'éthylène, et qui, par concentration, donnent des cristaux très déliquescents, à saveur fraîche, puis hépatique. Le sel est très soluble dans l'eau, soluble aussi dans l'alcool.

On peut encore, d'après Taylor (2135), l'obtenir, en décomposant par l'eau, l'amalgame de sodium en présence de sulfure de carbone.

Sous l'action de la chaleur, il se décompose en charbon et trisulfure.

Ce sel a été préconisé contre le phylloxera (2137 à 2139).

— $C^2S^5Na^2$. — Ce composé prend naissance aussi par réduction du sulfure de carbone par l'amalgame de sodium, ou par l'action directe du sodium sur le sulfure de carbone en tubes scellés à 140°-150°. Le procédé le plus simple pour l'obtenir consiste à partir du sel de baryte correspondant en opérant par double décomposition. Masse rouge brunâtre, hygroscopique s'altérant à l'air (Löw) (2140).

— CS^4Na^2. — D'après Gélis (2141), il s'obtient en traitant, par le sulfure de carbone, une solution de polysulfure renfermant, pour 500 gr de monosulfure cristallisé, 40 gr de soufre, ou, plus simplement encore, par dissolution du soufre dans le sulfocarbonate ordinaire CS^3Na^2.

Cyanure de sodium NaCAz. — Ce sel prend naissance dans les mêmes conditions que celui de potassium. Un mode de formation intéressant a été mentionné par Kerp (2142). Il consiste à chauffer fortement un mélange de nitrate et d'acétate de soude. Par traitement du carbonate de soude fondu avec du fer pulvérisé au contact de l'air, il se forme de 10 à 25 pour 100 de cyanure (Tauber) (2142 a).

Le meilleur mode de préparation consiste à saturer une solution aqueuse ou alcoolique de soude par l'acide cyanhydrique. On obtient ainsi le sel anhydre sous forme d'une poudre blanche, qui s'hydrate, au contact de l'alcool, en donnant, suivant sa concentration, l'un des deux hydrates : $NaCAz + 2H^2O$ et $NaCAz + 3H^2O$.

Le sel à $2H^2O$ est en petites tables qui perdent toute leur eau dans le vide sur l'acide sulfurique; le sel à $2H^2O$ est en cristaux jaunâtres.

J. Sc. (3)-**30**-156-1885. — (2133) Johnson. Brevet anglais 1442, 23 janvier 1894. — (2134) Huseмann. An. Ch. Pharm. **123**-67-1862. — (2135) Taylor. Chem. N. **45**-125-1882. — (2137) Vincent. An. Ch. Ph. (5)-**22**-544-1881. — (2138) Dumas. C. R. **80**-1048-1875. — (2139) Mouilleфer. C. R. **79**-645-1874. — (2140) Löw. Zeit. fur Chem. **9**-174-1866. — (2141) Gelis. C. R. **81**-282-1875. — (2142) Kerp. Ber. Chem. Gesell. **30**-610-1897. — (2142 a) Tauber. Ber. Chem. Gesell.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Chaleur de formation : $Na_{sol} + CAz_{gaz} = CAzNa + 60^{Cal},40$; $CAzH_{diss} + NaOH_{diss} = CAzNa_{diss} + 2^{Cal},90$; chaleur de dissolution du sel anhydre à 9° : $0^{Cal},50$. Voyez Berthelot, Joannis ([2145-2144]). Pour l'hydrolyse du cyanure de sodium, voyez Walker ([2144 a]).

Cyanate de sodium CAzONa (?). — Ce sel prend naissance, d'après Kerp, par l'action du nitrite de soude sur l'acétate.

Sulfocyanate de sodium CAzSNa. — Ce sel, qui d'après Nietzky ([2145]) existe dans les lessives de soude du commerce, peut se préparer en chauffant une partie de ferrocyanure avec 3,5 parties d'hyposulfite ([2146]). On l'obtient très facilement en traitant le sel d'ammonium par la soude (Cioci) ([2147]). Ce sel est en tables rhombes, fort déliquescentes très solubles dans l'eau et l'alcool.

Chaleur de formation : $CAzSH^{diss} + NaOH_{diss} = CAzSNa + H^2O + 14^{Cal},12$ (Joannis) ([2146 a]).

Sélénocyanate de sodium. — Petits cristaux lamellaires, à réaction alcaline, très solubles dans l'eau, obtenus par neutralisation de l'acide sélénocyanique par la soude et évaporation dans le vide (Crookes) ([2148]).

—— CP.Na (?). — Cette combinaison a été signalée par Shober et Spanutius ([2149]).

Phosphate et carbonate de sodium. — La combinaison, signalée par Thomson, représente en réalité du phosphate trisodique ([2150]).

Vanadicyanure de sodium $V(CAz)^6Na^3$. — Il a été préparé en solution par Locker et Edwards ([2151]). Cette solution se décompose par évaporation ou lorsqu'on cherche à la précipiter par l'alcool.

—— $V(CAzS)^3.3(CAz)Na + 12H^2O$. — Cioci ([2147]) prépare ce composé en traitant une solution sulfurique de sesquioxyde de vanadium par le sulfocyanure de sodium. La liqueur, traitée par l'alcool, lui cède le sulfocyanure double. Tables ou lamelles rouge grenat, très hygrométriques, devenant anhydres dans le vide ou à 100°. PF : 68°. A 110°, il se décompose comme le sel de potassium.

Fluosilicate de sodium SiF^6Na^2. — Ce sel se forme par l'action de l'acide hydrofluosilicique sur une solution de sel de soude. Le sel est peu soluble dans l'eau ; une partie exige, pour se dissoudre, 153,3 parties d'eau, à 17°,5, et 40,66 parties d'eau bouillante. Par évaporation de sa solution, le sel se dépose en cristaux du système hexagonal. D = 2,7547

32-3150-1899. — ([2145]) Berthelot. C. R. **91**-79-1880. — ([2144]) Joannis. An. Ch. Ph. (5)-**26**-482-1882. — ([2144 a]) Walker. Z. ph. Chem. **32**-137-1900. — ([2145]) Nietzki. Ar. der Pharm. **209**-41-1876. — ([2146]) Fricdhe. An. Ph. Chem. Pogg. **119**-317-1863. — ([2146 a]) Joannis. An. Ch. Ph. (5)-**26**-540-1882. — ([2147]) Cioci. Z. anorg. Ch. **19**-308-1898. — ([2148]) Crookes. An. Ch. Pharm. Liebig **78**-177-1851. — ([2149]) Shober et Spanutius. Am. Chem. J. **16**-229-1894. — ([2150]) Thomsen. Annals of Philosophy. **26**-381-1825. — ([2151]) Lockes et Edwards. Am. Chem.

[V. THOMAS.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

(Stolba). Ce sel présente des propriétés analogues à celles du fluosilicate de potassium. L'addition de soude à ses solutions, les décompose avec formations de silice et de fluorure de sodium ([2152 à 2155 et 2155 a]). Chaleur de formation : pour $SiF^6H^2{}_{diss} + 2NaOH_{diss} + 31^{Cal},60$ (Guntz) ([2155 b]).

SILICATES DE SODIUM

La solubilisation de la silice, sous l'influence des alcalis, est connue depuis longtemps, et la préparation du verre soluble a été décrite au XVIIIe siècle par de Morveau ([2156]). On a signalé un grand nombre de silicates, mais seuls sont bien connus les dérivés de l'acide métasilicique SiO^3H^2.

Les métasilicates de soude sont faciles à obtenir cristallisés; les autres silicates se présentent toujours sous forme de masse vitreuse amorphe. Ces silicates, qui prennent naissance en chauffant un mélange de sulfate, de charbon et de silice ([2157]), ou en réduisant les métaphosphates par l'aluminium en présence de silice ([2158]), s'obtiennent très facilement par fusion de la silice avec du carbonate de soude ([2159 à 2165]). A la place de carbonate, on peut employer la soude caustique. La quantité d'acide carbonique ou de vapeur d'eau dégagée dépend de plusieurs facteurs dont l'importance a été mise en évidence par les travaux de Mallard ([2160]), Bloxam ([2159]), Yorke ([2161]) et Scherer ([2162]).

La composition des verres solubles du commerce est très variable ([2164 à 2166]); la teneur en silice varie, d'après Lielegg ([2164]), de 22,25 à 44,64 pour 100, la teneur en soude (Na^2O) de 11,17 à 16,25, ce qui correspond pour la silice et la soude à un rapport variant de $2\,SiO^2.Na^2O$, à $11\,SiO^2.4Na^2O$.

Les dissolutions de verre soluble précipitent, même à froid, par un grand nombre de réactifs entre autres l'alcool, les solutions d'ammoniaque, de nitrate et de nitrite de soude, de chlorure, d'arseniate, de sulfate de sodium, etc. ([2167 à 2169]).

Applications. — Le silicate de sodium a été préconisé en médecine par Bonjean ([2182]), contre les affections rhumatisantes et goutteuses. Ses propriétés antifermentescibles sont plus énergiques que celles du borax. Geisenheimer ([2183]) l'a recommandé dans le blanchissage des laines pour corriger les eaux calcaires. Lielegg a depuis longtemps indiqué

J. **20**-594-1898. — ([2152]) Berzélius. Traité de Chimie. — ([2153]) Marignac. An. Min. (5)-**12**-1-1857. — ([2154]) Truchot. C. R. **98**-1550-1884. — ([2155]) Stolba. Z. anal. Chem. **11**-199-1872. — ([2155 a]) Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **80**-403-1850. — ([2155 b]) Guntz. An. Ch. Ph. (6)-**3**-65-1884. — ([2156]) Fröhling. Chem. Zeit. **19**-117-1895. — ([2157]) Büchner. Polyt. J. Dingler **143**-45-1857. — ([2158]) Léon Frank. Chem. Zeit. **22**-256-1898. — ([2159]) Bloxam. J. Chem. Soc. **14**-143-1861. — ([2160]) Mallard. An. Ph. Ch. (4)-**28**-86-1875. — ([2161]) Yorke. Ph. T. Roy. Soc. **49**-553-1857. — ([2162]) Scherer. An. Ch. Pharm. Liebig **116**-129-1860. — ([2163]) Forschammer. An. Ph. Chem. Pogg. **35**-543-1855. — ([2164]) Lielegg. Zeit. der Œsterreischischen Ingenieur Verein 62-1859. — ([2165]) Edell. Polyt. J. Dingler **228**-165-1878. — ([2166]) Scheurer-Kestner. Rep. Chim. pure et appliquée **5**-150-1863. — ([2167]) Fluckiger. Ar der Pharm. **144**-97-1870. — ([2168]) Heintz. Ar. der Pharm. **196**-1-1871. — ([2169]) Ordway. Am. J. Sc. (2)-**32**-157-1861;

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

son emploi pour la fixation des couleurs, l'imprégnation des murs, pierres, etc., et pour la confection des luts [2164].

Ont été signalés les silicates définis suivants :

— $SiO^2.Na^2O + Aq.$ — Obtenu en précipitant une solution de verre soluble par l'ammoniaque (SiO^2 : 79,47, Na^2O : 20,53). Heintz [2168].

— $7SiO^2.2Na^2O, 16H^2O.$ — Obtenu comme le précédent en remplaçant l'ammoniaque par une solution concentrée de nitrate de soude : (SiO^2 : 51,75, Na^2O : 14,97). Heintz.

— $3SiO^2.Na^2O.$ — Obtenu en précipitant, par l'alcool, la solution de verre soluble ou en chauffant 3 parties de quartz et 2 parties de carbonate de soude (Forschammer).

— $3SiO^2.Na^2O.3H^2O.$ — Ce silicate a été préparé par Scheeren [2170].

— $9SiO^2.4Na^2O$ (Ordway). — Ce verre représente la combinaison la plus riche en silice qui soit complètement soluble dans l'eau sans laisser déposer de silice à l'ébullition. Avec les verres renfermant une quantité de silice plus grande, l'évaporation à sec suffit pour déterminer l'insolubilisation d'une partie de l'acide. En reprenant le résidu par l'eau, la liqueur renferme un silicate dans lequel le rapport entre l'acide et la base est représenté par la formule : $2SiO^2.Na^2O$ (Scheurer-Kestner), ou suivant, d'autres auteurs, par la suivante : $5SiO^2.2Na^2O$ (Ebell) [2165], Selzeer [2171].

On obtient aussi, avec une grande facilité, des polysilicates en dissolvant de la silice précipitée dans une solution de soude. Walcker [2172] a pu ainsi préparer le silicate $4SiO^2.Na^2O.12H^2O.$

Métasilicates. — Ces sels se déposent bien cristallisés des solutions renfermant la silice et la soude dans les proportions voisines de celles exigées par la formule SiO^3M^2. Plusieurs hydrates ont été décrits :

— $SiO^3Na^2.5H^2O.$ — Petersen [2173] l'a obtenu en cristaux clinorhombiques, fusibles dans leur eau de cristallisation, en partant des carbonates de soude commerciaux renfermant de la silice.

— $SiO^3Na^2.6H^2O.$ — Cristaux tricliniques, non efflorescents à l'air PF : 40° (Fritsche) [2174].

— $SiO^3Na^2.7H^2O.$ — Cet hydrate a été préparé en faisant un verre soluble avec 23 parties de sable et 54 parties de carbonate sec, reprenant la masse par l'eau et faisant cristalliser dans le vide ou sur l'acide sulfurique (Yorke) [2161].

— $SiO^3Na^2.8H^2O.$ — Il a été signalé par Hermann qui l'obtenait en faisant cristalliser les eaux mères provenant de la purification de la soude brute. On l'obtient aussi directement par cristallisation des solutions de silicate à basse température [2169 et 2175]. Cristaux clinorhombiques efflorescents à l'air; ils perdent $4H^2O$ à 100° PF : 45°.

35-193-1863; **40**-187-1865. — [2170] Scheeren. J. prakt. Ch. **91**-426-1864. — [2171] Selzeer. Ber. Chem. Gesell. **15**-1191-1882. — [2172] Walcker. N. J. of Sc. **3**-371. — [2173] Petersen. Ber. Chem. Gesell. **5**-409-1872. — [2174] Fritsche. An. Ph. Chem. Pogg. **43**-145-1838. — [2175] Ammon. Silicate der Alkalien und Erden. Cologne 1862. — [2176] Krafft et

[V. THOMAS.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

— $SiO^3Na^2.9H^2O$. — Cet hydrate donne des prismes quadratiques (Fritsche). (Kraft et Delahaye) ([2176]).

Les recherches physicochimiques de différents auteurs ont montré que, en solution, les silicates alcalins étaient complètement dissociés en base libre et acide ([2177 à 2179–2179 *a*–2180]).

Sulfosilicate de sodium SiS^3Na^2. — Masse noire brunâtre, décomposable par l'eau avec dégagement de gaz sulfhydrique, obtenue en fondant ensemble la quantité calculée de sulfure Na^2S et de sulfure de silicium SiS^2 (Hemper et Haasy) ([2184]).

— $SiO^3Na^2.4PO^4Na^3.2NaF + 40H^2O$ (?). — Ce composé est indiqué par Baumgarten ([2185]).

Fluotitanates de sodium $TiF^6.Na^2$. — Ce sel forme des petits prismes hexagonaux facilement solubles dans l'eau ([2186–2187]).

— TiF^8Na^3H. — Ce fluotitanate acide est en petits cristaux rhombiques ([2187]).

Titanates de sodium TiO^3Na^2 ([2188]). — Bunsen l'a obtenu en une masse fibreuse, décomposable par l'eau, avec formation de titanate acide. Il existe un hydrate correspondant :

— $TiO^3Na^2.4H^2O$. — Analogue au sel de potassium (Demoly) ([2189]).

Rose, Wunder ([2190–2191]), Corminbœuf ([2192]) ont décrit d'autres titanates :

— $9TiO^2.2Na^2O.5H^2O$ — $20TiO^2.Na^2O$.

— $3TiO^2.2Na^2O$ — $2TiO^2Na^2O$ et $3TiO^2.Na^2O$.

Pertitanate de sodium $Ti^2O^7(Na^2O^2)^4 + 10H^2O$. — C'est une masse blanche cristalline qui dégage de l'oxygène par dissolution dans l'eau et se transforme en une poudre jaune de formule : $TiO^3.Na^2O^2 + 3H^2O$ qui, traitée par l'acide sulfurique, fournit de l'eau oxygénée ([2195]).

— $4TiO^2.3P^2O^5.Na^2O$. — Ce composé a été obtenu en dissolvant de l'acide titanique dans le métaphosphate de soude; il cristallise en rhomboèdres.

— $5TiO^2.4P^2O^5.6Na^2O$. — Il a été obtenu comme le précédent en employant, au lieu de métaphosphate, un mélange de pyro et d'orthophosphate. Il cristallise en aiguilles prismatiques ([2194]).

Delahaye. C. R. **35**-145-1852. — ([2177]) Arrhénius. Recherches sur la conductibilité galv. des électrolytes. Stockholm 1884. — ([2178]) Kohlrausch. An. Ph. Chem. Wiedm. **47**-756-1892. — ([2179]) Kahlenberg et Lincoln. J. of Ph. Chem. **2**-77-1898. — ([2179 *a*]) Loomis. An. Ph. Chem. W. **60**-547-1897. — ([2180]) Thomsen. Thermoch. Untersuch. Leipzig 1882. — ([2182]) Bonjean. C. R. **75**-1652-1872. — ([2183]) Geisenheimer. C. R. **118**-192-1894. — ([2184]) Hemper et Haasy. Z. anorg. Ch. **23**-52-1900. — ([2185]) Baumgarten. Dessertation über das Vorkommen des Vanadium in dem Œtznatron des Handel. Göttingen 1865. — ([2186]) Berzélius. An. Ph. Chem. Pogg. **4**-1-1825. — ([2187]) Marignac. An. Min. (5)-**15**-258-1859. — ([2188]) Bunsen. An. Ch. Pharm. Liebig **138**-257-1866. — ([2189]) Demoly. C. R. des Travaux de Chimie. 325-1849. — ([2190]) Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **74**-562-1848. — ([2191]) Wunder. J. prakt. Chem. (2)-**4**-347-1871. — ([2192]) Corminbœuf. C. R. **115**-825-1892. — ([2193]) Mélikoff et Pissajewsky. Ber. Chem. Gesell. **31**-678-1898. — ([2194]) Ouvrard. C. R. **111**-177-1890. — ([2195]) Hautefeuille.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Silicotitanates de sodium. — Ces sels ont été étudiés par Hautefeuille ([2195]).

Fluozirconates de sodium Zr^2F^9Na. — Marignac ([2196]) l'a obtenu en cristaux monocliniques, solubles dans 25 parties d'eau à 18° et dans 60 parties d'eau bouillante.

—— $Zr^2F^6Na^2$. — Ce composé est indiqué par Wells et Foote ([2197]).

Chlorozirconate de sodium $Zr^2Cl^6Na^2$. — Paykull ([2198]) l'a obtenu en sublimant du chlorure de zirconium sur du chlorure de sodium fondu.

Zirconates de sodium. — Ces sels prennent naissance par fusion de la zircone avec de la soude caustique ou carbonatée. Ont été préparés les zirconates $ZrO^2.2Na^2O\,ZrO^2.Na^2O$ et $8ZrO^2.Na^2O$ (Hiortdahl) ([2200]).

Phosphozirconates de sodium. — Ces combinaisons se forment dans l'action de la zircone, du phosphate ou du chlorure de zirconium sur les phosphates alcalins (méta ou pyro).

— $4ZrO^2$, $3P^2O^5$, Na^2O. — Knop l'a obtenu dans l'action de la zircone sur le sel de phosphore. Troost et Ouvrard ([2199]) l'ont préparé en partant directement du métaphosphate. Petits rhomboèdres insolubles dans les acides et l'eau régale $D_{12} = 3{,}10$.

Avec le pyrophosphate et en présence de sel marin, on obtient les composés : $3ZrO^2.4P^2O^5.6Na^2O$ en lamelles hexagonales ($D_{14} = 2{,}88$) et $ZrO^2.2P^2O^5.4Na^2O$. $D_{14} = 2{,}43$.

Silicozirconates de sodium. — On les a obtenus en fondant le zircon avec le carbonate de soude. Signalons les composés suivants :

— $ZrO^2.SiO^2.Na^2O$ (Gibbs) ([2201]). — Poudre blanche granuleuse.

— $8ZrO^2.SiO^2.Na^2O.11H^2O$ (Meliss) ([2202]). — Tables hexagonales décomposables par l'acide sulfurique (D : 3,55).

Perziconate de sodium $Zr^2O^{11}Na^4 + 9H^2O$ (?). — C'est une poudre cristalline obtenue en dissolvant le peroxyde de zirconium ZrO^5 dans une solution alcaline d'eau oxygénée et précipitant par l'alcool. L'acide sulfurique étendu décompose ses solutions avec formation d'eau oxygénée ; l'acide concentré donne de l'ozone (Pissarjewsky) ([2205]).

Alliages de sodium et d'étain. — Ces deux éléments donnent un alliage altérable par l'air et par l'eau (Gay-Lussac et Thénard, Sérullas).

C. R. **90**-868-1880. — ([2196]) Marignac. An. Ph. Ch. (5)-**60**-266-1860. — ([2197]) Wells et Foot. Am. J. Sc. (4)-**3**-466-1897. — ([2198]) Paykull. Jahresb. 263-1873. — ([2199]) Troost et Ouvrard. An. Ch. Ph. (6)-**17**-227-1889. — ([2200]) Hiortdahl. C. R. **61**-175 et 213-1856. — ([2201]) Gibbs. An. Ph. Chem. Pogg. **71**-559-1847. — ([2202]) Meliss. Zeit. für Chem. **6**-296-1870. — ([2205]) Pissarjewsky. Z. anorg. Ch. **25**-378-1900. — ([2204]) Marignac. An. Min. (5)-

[*V. THOMAS.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

— $2NaF, SnF^4$. — Ce fluostannate a été obtenu par Marignac ([2204]).

— $2NaCl, SnCl^4, 6H^2O$. — Petits cubes déliquescents (Wittstein) ou petites tables rhombiques (Bolley) ([2205]) qui peuvent être obtenus par combinaisons des deux chlorures, en solution.

— $2NaBr, SnBr^4 6H^2O$. — Ce bromure double constitue des petits cristaux jaunes, décomposables par l'eau ([2206]).

Stannate de sodium SnO^5Na^2. — On connaît deux hydrates de ce sel : l'hydrate à $5H^2O$ cristallise en tables hexagonales; 100 parties d'eau en dissolvent 67, 4 p. à 0° et 61, 3 p. à 20° ([2207 à 2210 a]). L'hydrate à $10H^2O$ cristallise en longs prismes décomposables en solution à 80° ([2210 b]). La chaleur de neutralisation de $Sn(OH)^4$ par $(NaOH)^4_{diss}$ est de 9560^{Cal} ([2210 c]). D'autres stannates ont été isolés. Le métastannate $9SnO^2, Na^2O, 8H^2O$ ([2210 d]) et le stannate $5SnO^2, Na^2O, 4H^2O$ ([2210 e]).

Sulfostannate de sodium SnS^5Na^2. — Ce composé se forme dans l'action de l'étain sur le sulfure Na^2S^5; il donne plusieurs hydrates ([2210 f à 2210 h]). On connaît aussi un sel de formule $SnS^4, 12H^2O$ qui est en cristaux incolores (Kühn).

Alliages de sodium et de potassium. — Le sodium donne, avec le potassium, des alliages dont les points de fusion peuvent s'abaisser jusqu'à 8°. Par des mesures calorimétriques, Joannis a pu montrer que le sodium et le potassium ne donnent qu'un composé défini NaK^2; les autres alliages décrits ne représentent que des dissolutions de sodium ou de potassium dans le composé $NaK^2Na_{sol} + K^2_{sol} = NaK^2_{liq} + 1^{Cal},94$ ([2207 à 2211 et 2210 a]).

Chlorate de sodium et de potassium. — Ce sel a été décrit par Retgers ([2211 a]).

Sulfites de sodium et de potassium. — Ces sulfites se forment en traitant le bisulfite de sodium par le carbonate de potassium ou, inversement, le bisulfite de potassium par le carbonate de sodium. D'après Schwicker ([2212]), on obtiendrait ainsi deux composés isomériques qui, par la réaction de Strecker, conduiraient aux composés $4(C^2H^5.SO^2)$.

12-52-1857). — ([2203]) Bolley. An. Chem. Pharm. Lieb. **39**-100. — ([2206]) Leteur. C. R. 1135-40. — ([2207]) Brown. Chem. Gazz. Francis. 60-1847. — ([2208]) Häffely. Chem. Gazz. Francis. 59-1857. — ([2209]) Schünck. Chem. Gazz. Francis. 32-7-1849. — ([2210]) Bolley. Polyt. J. Dingler **145**-315. — ([2210 a]) Ordway. Am. Chem. J. (2)-**110**-173-1865. — ([2210 b]) Scheurer-Kestner B. Soc. Ch. (2)-8-589. — ([2210 c]) Thomsen. Therm. Untersuch **1**-220. — ([2210 d]) Barfoed. Jahresb. 27-1867. — ([2210 e]) Fremy. An. Ch. Ph. (3)-23-399. —([2210 f]) Rühn. An. Chem. Pharm. Lieb. 84-110-1852. — ([2210 g]) Höring. Z. Pharm. 120-1851. — ([2210 h]) Ditte. C. R. 95-641. — ([2207]) Gay-Lussac et Thénard. Recherches physico-chimiques. — ([2207 a]) Hagen. Chem. Centr. Bl. 129-1885. — ([2208]) Rosenfeld. Ber. Chem. Gesell. **24**-1658-1891. — ([2209]) Johnson. Chem. N. **69**-20-1894. — ([2210]) Joannis. An. Ch. Ph. (6)-**12**-558-1887. — ([2210 a]) Kurnakoff et Puschine. J. Soc. Phys. Chim. Russe **33**-558-1901. — ([2211]) Wagner. J. prakt. Chem. **55**-489-1852. — ([2211 a]) Retgers. Z. Kryst. **24**-127-1895. — ([2212]) Schwicker. Ber. Chem. Gesell. **22**-1728-1889. — ([2212 a]) Fraps. An. Chem. J.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

$OK) + NaI$ et $4(C^2H^5.SO^2ONa) + KI$; mais ces faits paraissent infirmés par les nouvelles recherches de Fraps ([2212 a]).

— SO^5KNa. — Ce sel, signalé d'abord par Spring ([2213]) dans la réduction au moyen de l'amalgame de sodium, de l'hyposulfite ou du trithionate de sodium, s'obtient, d'après Hartog ([2214]), en ajoutant une quantité suffisante de potasse à une solution de bisulfite de sodium.

— $SO^5KNa.H^2O$. — Il a été préparé à partir du carbonate de potasse. Petits cristaux jaunes (Schwicker).

— $SO^5KNa.2H^2O$. — On l'a préparé à partir du carbonate de soude (Schwicker, Barth) ([2215]) et Röhrig) ([2216]); ce composé représenterait l'isomère $NaSO^2OK$.

— $(SO^5)^2HKNa^2.4H^2O$. — Gros cristaux tabellaires, très solubles dans l'eau (Schwicker et Hartog).

— $(SO^5)^2HK^2Na.3H^2O$. — Prismes brillants (Schwicker).

Sulfates de sodium et de potassium. — Ces sels doubles prennent naissance par fusion des constituants ([2217]), par fusion d'un sulfate avec un chlorure, ou par cristallisation d'une solution renfermant les deux constituants ([2218–2219]). On connaît les suivants :

— $5SO^4K^2.SO^4Na^2$. — Tables hexagonales. $D_{15} = 2{,}268$.D (après fusion) 2,67 (Penny). Meyerhoffer et Sumders ([2219 a]).

— $5SO^4K^2.SO^4Na^2$. — Prismes à six faces terminés par des pyramides.

— $2SO^4K^2.SO^4Na^2$. — Bandrowsky ([2220]), Gladstone, etc. ([2222 à 2224]).

— $S^2O^6K^2.NaCl$. — Ce sel mixte a été décrit par Pape ([2225]).

Hyposulfites de sodium et de potassium. — Schwicker ([2212]) a obtenu les deux sels isomères correspondants aux sulfites. Les hyposulfites doubles s'obtiennent en traitant les sulfites doubles par le sulfure d'ammonium chargé de soufre. On a obtenu les sels :

— $S^2O^5NaK.2H^2O$ en gros cristaux tabulaires PF : 57°. $D_{15} = 1{,}970$ et le sel isomère $S^2O^5NaK.H^2O$ qui est analogue. PF : 62°. $D_{15} = 1{,}950$.

Séléniate de sodium et de potassium $SeO^4K^2.SeO^4Na^2$. — Ce séléniate, de densité 5,095, a été isolé par Topsoë ([2226]).

Azotate de sodium et de potassium. — Ce sel double est signalé par Loose ([2228]).

— Un certain nombre de combinaisons complexes, renfermant des

23.-202-1900. — ([2213]) Spring. Ber. Chem. Gesell. **7**-1157-1874. — ([2214]) Hartog. C. R. **109**-179-1889. — ([2215]) Barth. Z. ph. Ch. **9**-170-1892. — ([2216]) Lassaigne. J. prakt. Chem. **37**-250-1846. — ([2217]) Berthelot et Ilosway. An. Ch. Ph. (5)-**29**-331-1883. — C. R. **94**-1551-1882. — ([2218]) Rose. J. prakt. Chem. **23**-450-1841. — ([2219]) Gladstone. J. Chem. Soc. **6**-106-1854. — ([2219 a]) Meyerhoffer et Sumders. Z. ph. Ch. **28**-453-1899. — ([2220]) Bandrowsky. Z. ph. Ch. **17**-254-1895. — ([2221 a]) Scacchi. Zeit. Geolog. Gesell. **17**-35. — ([2222]) Rammelsberg. Zeit. Geolog. Gesell. **17**-56. — ([2225]) Van Hauer. J. prakt. Chem. **83**-356-1861. — ([2224]) Penny. Ph. Mag. (4)-**10**-401-1855. — ([2225]) Pape. An. Ph. Chem. Pogg. **139**-258-1870. — ([2226]) Topsoë. Dissertation. Copenhague 1870. — ([2228]) Loose. Rep. Chem. Pharm. von Swittau

[*V. THOMAS.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

sels de sodium et de potassium, ont été étudiées par Raschig ([2229]) et par Divers et Haga ([2230]). Nous signalerons les composés :

— $AzH(SO^3K)^2.AzO^3Na.AzO^3K$ en cristaux granuleux décomposables par l'eau.

— $Az(SO^3K)^2(SO^3Na)$ en cristaux du système hexagonal à éclat adamantin.

Citons encore de nombreux sels complexes décrits par Divers et Haga ([2231]) :

— $5Az(OH)(SO^3K)^2.8NaCl + 3H^2O$. — Ce composé forme de petits cristaux orthorhombiques.

— $2Az(ONa)(SO^3Na)^2 + 3Az(OK)(SO^3K)^2 + 2H^2O$. — Poudre cristalline.

— $(AzS^2O^7)^7K^2.Na^{10}H^3 + 5H^2O$.

— $(AzS^2O^7)^8K^{15}Na^5H^3.9H^2O$.

— $(AzS^2O^7)^2KNa^4H + H^2O$.

— $(AzS^2O^7)^2K^{1,4}Na^{3,6}H + H^2O$.

— $(AzS^2O^7)K^{2,1}Na^{0,3}H^{0,6} + 0,72H^2O$.

— $(AzS^2O^7)^8K^{18}Na^3H^3 + 20H^2O$.

— $(Az^2S^2O^7)^2K^{3,75}NaH^{1,25} + 1,8H^2O$.

— $(AzS^2O^7)^3K^6NaH^2 + 2H^2O$.

— $(AzS^2O^7)KNaH + 3H^2O$.

Il est vraisemblable que les deux sels $(AzS^2O^7)Na^2H$. et $(AzS^2O^7)K^2H$ sont susceptibles de cristalliser ensemble en toutes proportions.

— $(AzO)^2(SO^3K)^5(SO^3Na)SO^3H + 2H^2O$. — Cette combinaison a été isolée par Raschig.

Hypophosphate de sodium et de potassium $P^2O^6Na^2K^2 + 9H^2O$. — On obtient cet hypophosphate double en neutralisant l'hypophosphate acide de soude ou de potasse par un carbonate alcalin. Il cristallise en prismes orthorhombiques qui perdent $8H^2O$ à 100° (Bansa) ([2232]).

Métaphosphate de sodium et de potassium $PO^3Na\ PO^3K.H^2O$. — On l'a obtenu en mélangeant les solutions de métaphosphates alcalins correspondants à la modification F décrite p. 572 (Fleitmann) ([2233]). Il donne des cristaux volumineux solubles dans 24 parties d'eau froide.

— $(PO^3)^6K^2Na$. et $(PO^3)^6K^4Na^2$. — Ces sels qui sont également des métaphosphates ont été décrits par Tammann ([2234]).

— $P^2O^7K^2Na^2$. — C'est le résidu de la calcination du phosphate double PO^4HKNa hydraté (Mitscherlich) ([2235]). Schwarzenberg ([2236]) l'ob-

56-1-1837. — ([2229]) Raschig. An. Ch. Pharm. Liebig **241**-180 et 229-1887. — ([2230]) Divers et Haga. J. Chem. Soc. **61**-943-1892 ; **79**-1093-1901. — ([2231]) Divers et Haga. J. Chem. Soc. **65**-523-1894. — ([2232]) Bansa. Z. anorg. Ch. **6**-157-1894. — ([2233]) Fleitmann. An. Ch. Ph. Pogg. **78**-359 et 361-1849. — ([2234]) Tammann. J. prakt. Chem. (2)-**45**-417-1892. — ([2235]) Mitscherlich. An. Ch. Ph. (2)-**19**-396-1821. — ([2236]) Schwarzenberg. An. Ch. Pharm. Liebig. **65**-133-1848.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

tient facilement en neutralisant par la potasse le pyrophosphate acide de soude en aiguilles prismatiques du système monoclinique.

Orthophosphates de sodium et de potassium $PO^4HNaK.7H^2O$. — Ce sel double se forme en neutralisant le phosphate acide de potassium par du carbonate de soude (Mitscherlich). D'après Liebig ([2237]), on l'obtient encore en traitant le phosphate dipotassique par le chlorure de sodium. Cristaux monocliniques, inaltérables à l'air D = 1,67 (Schiff) ([2238]).

— $(PO^4)^4Na^5K^5H^6 + 44H^2O$. — Ce phosphate a été obtenu par Filhol et Senderens sous forme de belles aiguilles prismatiques ([2239]).

Arséniate de sodium et de potassium AzO^4KNaH avec 7-8 ou $9H^2O$ (?). — Cet arséniate a été préparé par Mitscherlich comme le phosphate correspondant (Schiff, Kobschoubay) ([2240]).

Pyroarséniate de sodium et de potassium $As^2O^7K^2Na^2$. — C'est le résidu de la calcination de l'arséniate ci-dessus (Mitscherlich).

Vanadates de sodium et de potassium — Friedheim a préparé les deux sels complexes suivants :
$3V^2O^5.2K^2O$, $4(3N^2O^5.2Na^2O)$, $55H^2O$ et $2(3V^2O^5 2K^2O)$, $5(3V^2O^5.2Na^2O)$, $50H^2O$ ([2242]).

Niobiate de sodium et de potassium. — Ce sel double est signalé par Marignac ([2243]).

Carbonates de sodium et de potassium. — L'existence de carbonates doubles sodico-potassiques est démontrée par les recherches thermochimiques ([2244 à 2255]). En opérant par voie sèche, Berthelot a obtenu les sels suivants : CO^3K^2, CO^3Na^2; $2CO^3K^2$, CO^3Na^2; $2CO^3Na^2$, CO^3K^2. En faisant cristalliser des solutions renfermant un mélange des deux carbonates, on obtient des cristaux de composition variable : $(CO^3)^2K.Na^3 + 12H^2O$ (Hugounenk et Morel), $(CO^3)^5K^2Na^4 + 18H^2O$ (Margueritte), $CO^3KNa + 6H^2O$ (Marignac). Les cristaux sont monocliniques, facilement solubles dans l'eau avec décomposition, efflorescents à l'air. La densité de ces sels doubles hydratés varie de 1,6088 à 1,6554, celle des sels anhydres de 2,5289 à 2,5633.

Sulfate de sodium et d'ammonium $SO^4NaAm + 2$ ou $3H^2O$.

— ([2237]) Liebig. An. Ch. Pharm. Liebig **62**-344-1847. — ([2238]) Schiff. An. Ch. Pharm. Liebig **112**-88-1859. — ([2239]) Filhol et Senderens. C. R. **94**-649-1882. — ([2240]) Kotschoubey. J. prakt. Chem. **49**-182-1850. — ([2242]) Friedheim. Z. anorg. Chem. **5**-437-1897. — ([2243]) Marignac. An. Ch. Ph. (4)-**8**-20-1866. — ([2244]) Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**21**-370-1885. — ([2245]) Berthelot et Ilosway. C. R. **94**-1551-1882. — ([2246]) Stolba. J. prakt. Ch. **94**-406-1865; **99**-46-1866. — ([2247]) Marignac. An. Min. (5)-**12**-1-1857. — ([2248]) Fehling. An. Ch. Pharm. Liebig **130**-247-1864. — ([2249]) Zepharovich. Sitz. Akad. Wien. **52**-257-1865. — ([2250]) Doumer. C. R. **110**-140-1890. — ([2251]) Knop. An. Ch. Pharm. Liebig **130**-247-1864. — ([2252]) Hugounenq et Morel. C. R. **106**-1158-1888. — ([2255]) Margueritte. J. Pharm. Ch.

[V. THOMAS.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

— Ce sel double se prépare en neutralisant de l'acide sulfurique par un mélange de soude et d'ammoniaque. On l'obtient aussi en traitant, en présence de l'eau, le sel de Glauber par le chlorhydrate d'ammoniaque ou le sulfate d'ammonium par le chlorure de sodium. Le *sel anhydre* se forme en ajoutant du chlorure de sodium à du bisulfate d'ammonium fondu. Prismes orthorhombiques à saveur salée et amère. D = 1,65; stables à l'air, ils perdent toute leur eau sur l'acide sulfurique; chauffés fortement, ils laissent un résidu de sulfate de sodium ([2257 à 2262]).

Sulfite de sodium et d'ammonium $2Na^2O.Am^2O.4SO^2 + 9H^2O$ (ou $10H^2O$). — Ce sel prend naissance dans les liqueurs renfermant des sulfites de sodium et d'ammonium. On l'obtient très simplement en faisant passer de l'ammoniac dans une solution de bisulfite de sodium. Lamelles monocliniques ([2254 à 2256]).

Imidosulfonates de sodium et d'ammonium $Az^2(SO^3)^4Na^3AzH^4 + 7H^2O$. — Petits prismes obtenus en traitant par l'ammoniaque concentrée une solution d'imidosulfonate disodique.

— $Az^2(SO^3)^4Na^3.AzH^4 + 2,5H^2O$. — Ce sel a été obtenu en ajoutant de l'ammoniaque concentrée à une solution d'imidosulfonate trisodique renfermant une quantité équivalente de nitrate d'ammoniaque ([2263]).

— $AzH(SO^3AzH^4)^2 + AzO^3Na$. — Cette combinaison a été isolée par Divers et Haga ([2263]).

Métaphosphates de sodium et d'ammonium. — Un métaphosphate de formule $P^2O^6NaAm + 4H^2O$ a été isolé par Fleitmann ([2264]).

Un autre métaphosphate $(PO^3)^5AmNa^4 + 6H^2O$ peut être obtenu en ajoutant du bromure de sodium à une solution de pentaphosphate d'ammonium et précipitant par l'alcool. Tables microscopiques hexagonales (Tammann) ([2265]).

Pyrophosphate de sodium et d'ammonium $P^2O^7Na^2Am^2.5H^2O$. — Des prismes monocliniques ayant cette composition ont été signalés par Schwarzenberg ([2266]).

Orthophosphates de sodium et d'ammonium. — Les deux phosphates $(PO^4)^2Am^2Na.4H^2O$ et $(PO^4)^2Am^2Na.5H^2O$ s'obtiennent en saturant une solution froide de sel de phosphore par l'ammoniaque concentrée (Uelsmann) ([2267]).

— $(PO^4)^2Am^3Na + 6H^2O$. — Ce sel double est obtenu en faisant

(3)-**7**-544-1845. — ([2254]) Hartog. C. R. **109**-456-1889. — ([2255]) Tauber. Jahresb. Techn. 444-1888. — ([2256]) Marignac. An. Min. (5)-**12**-1-1857. — ([2257]) Seguin. An. Ch. Ph. **91**-219-1814. — ([2258]) Riffault. An. Ch. Ph. (2)-**20**-432-1822. — ([2259]) Lenk. An. Crell. **1**-50-1798. — ([2260]) Schiff. An. Ch. Pharm. Liebig **114**-68-1860. — ([2261]) Mitscherlich. An. Ch. Pharm. Pogg. **58**-469-1843. —([2262]) Smith. J. Soc. Chem. Ind. **15**-5-1896. — ([2263]) Divers et Haga. J. Chem. Soc. **61**-943-1892. — ([2264]) Fleitmann. An. Ph. Chem. Pogg. **78**-540-1849. — ([2265]) Tammann. J. prakt. Chem. (2)-**45**-417-1892. — ([2266]) Schwarzenberg. An. Ch. Pharm. Liebig **65**-131-1848. — ([2267]) Uelsmann. Ar. der Pharm. **149**-158-1859. — ([2268]) Herzfeld

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

cristalliser le sel de phosphore dans une solution saturée d'ammoniaque chaude (Uelsmann).

— $(PO^4)^2AmNa^2 + 12H^2O$. — Il se précipite par l'addition d'ammoniaque à une solution chaude de phosphate de soude ordinaire (Herzfeld et Feuerlein) ([2268]).

— $PO^4AmNaH + 4H^2O$. — Ce sel, connu sous le nom de *sel de phosphore*, existe dans le guano (Stercorite) ([2269]) et se précipite de l'urine acide de l'homme.

On le prépare facilement en dissolvant dans l'eau chaude 6 à 7 parties de phosphate de soude et une partie de chlorure d'ammonium. Le sel se dépose par refroidissement : on le débarrasse de la petite quantité de chlorure de sodium qu'il renferme par cristallisation. On peut le préparer aussi, par cristallisation d'une solution renfermant un mélange des deux phosphates.

Le sel a une odeur salée légèrement ammoniacale et s'effleurit à l'air avec perte d'ammoniaque : le résidu consiste en phosphate monosodique.

Chauffé, il fond très facilement, et donne successivement du phosphate monosodique, puis de l'hexamétaphosphate ([2270 à 2274 et 2275 *a*, 2274 *a*]).

Arséniates de sodium et d'ammonium $AsO^4Am^2Na.4H^2O$. — Ce composé donne des lamelles peu brillantes, obtenues comme le phosphate correspondant (Uelsmann).

— $AsO^4NaAm + 4H^2O$. — Ce sel a été obtenu par Mitscherlich en mélangeant les dissolutions des constituants. Uelsmann le prépare facilement en faisant cristalliser des solutions renfermant six parties d'arséniate ordinaire, une partie de chlorure d'ammonium et un peu d'ammoniaque. Voir aussi Kotschoubey ([2275]).

Vanadate de sodium et d'ammonium $5V^2O^5.Na^2O.2Am^2O + 15H^2O$. — Ditte l'a obtenu en traitant une solution de vanadate d'ammoniaque par du silicate de soude en présence d'un excès d'acide acétique. Belles paillettes brillantes d'un rouge orangé ([2276]).

Niobiate de sodium et d'ammonium. — Ce Niobiate double a été préparé par Rammelsberg.

V. Thomas,
Maître de conférences à l'Université de Rennes.

et Feuerlein. Z. anal. Ch. **20**-191-1881. — ([2269]) Herapath. J. Chem. Soc. **2**-70-18-1850. — ([2270]) Graham. An. Ch. Pharm. Liebig **29**-1-1839. — ([2271]) Ebelmen. An. Ch. Ph. (3)-**33**-34-1851. — ([2272]) Mitscherlich. An. Ch. Ph. (2)-**19**-399-1821. — ([2273]) Thomsen. Thermoch. Unsters. Leipzig 1882. — ([2273 *a*]) Gore. Proc. Roy. Soc. **29**-472-1879. — ([2274]) Schiff. An. Ch. Pharm. Liebig **109**-325-1859. — ([2274 *a*]) Doumer. C. R. **110**-41- 1890. — ([2275]) Kotschoubey. J. prakt. Ch. **49**-185-1850. — ([2276]) Ditte. C. R. **104**-1844-1887.

[*V. THOMAS.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

INDUSTRIE DE LA SOUDE

On désigne sous le nom d'Industrie de la soude ou encore de *grande industrie* un ensemble de fabrications qui possèdent entre elles des liens étroits. A la vérité ces liens sont moins resserrés de jour en jour à cause des modifications des procédés; ils existaient surtout lorsque la préparation du carbonate de soude par le procédé de Leblanc était florissante ou plutôt était seule florissante. A ce moment toute la soude commerciale était préparée en partant du sulfate de soude qui résultait lui-même de l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium naturel dont le chlore était chassé à l'état de gaz chlorhydrique qui servait lui-même à la préparation du chlore et par suite à celle des chlorures décolorants.

La préparation de l'acide sulfurique, comprend celle de l'acide nitrique, l'extraction du sel marin ou du sel gemme, la préparation du sulfate et du carbonate de soude, l'industrie de la soude caustique, du chlore et des chlorures décolorants; ces opérations étaient intimement reliées les unes aux autres et on avait intérêt à les faire (autant que possible) dans le même centre industriel. De là ces immenses usines connues sous le nom de *soudières* dont l'établissement de Chauny nous montre encore actuellement l'intérêt et la puissance.

On trouvera des chapitres spéciaux dans cet ouvrage consacrés à la fabrication de l'*acide sulfurique*, t. I, p. 407 et du *chlore*, t. I, p. 114, dans l'industrie. Nous n'en parlerons plus ici. D'un autre côté, la soude Leblanc ayant été remplacée en grande partie par la soude à l'ammoniaque, on trouvera dans ce chapitre ce qui a trait à ces deux fabrications rivales. A propos de la dernière, nous serons conduits à revenir sur la question du chlore parce que la soude électrolytique ne peut être produite avec avantage que par l'électrolyse du chlorure de sodium, qui donne un atome de chlore pour une molécule d'hydrate de soude.

La question étant ainsi posée, nous allons successivement décrire chacune des industries élémentaires dont se compose l'Industrie de la soude.

EXTRACTION DU CHLORURE DE SODIUM

Le chlorure de sodium existe en dissolution dans l'eau de mer et dans les lacs salés. On le trouve en cristaux dans les filons ou amas mélangé d'argile, de sulfate de chaux et de sels alcalins. Il cristallise en

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

cubes et fond à $+772^{0}$. On exploite des mines de sel en Angleterre (dans le Cheshire) ; en Allemagne, à Stassfurt, à 80 mètres au-dessous du sol ; en Lorraine, à Vic, à Salzbourg, à Dieuze ; en Autriche, à Ischl ; en Suisse, à Bex ; en Galicie, à Wieliczka. A Bochnia et à Wieliczka on trouve des *gaz hydrocarbonés* contenus sous pression dans les cavités des cristaux de sel ; des gisements de sel se rencontrent, en France, dans la Meurthe-et-Moselle, les Basses-Pyrénées, le Jura, la Haute-Saône, l'Ariège et, en Espagne, à Cardona.

Le sel gemme et le pétrole se rencontrent en même temps dans la Russie asiatique, les Alpes, l'Himalaya, la Perse, l'Algérie, l'Abyssinie, les États-Unis, le Canada, la Bolivie et le Pérou.

On trouve des efflorescences de sel *de lande* ou *de steppe* en Asie et en Afrique, et des lacs salés (129 dans le gouvernement d'Astrakhan), dans la région de la mer Caspienne, et dans l'Amérique du Nord.

Le grand lac Salé (chez les Mormons) est un des plus grands du monde.

L'eau de mer, évaporée sur la glace, donne dans les pays du Nord, des boues de sel (Wraugel).

Extraction du chlorure de sodium de la mer. — La densité de l'eau de mer varie entre 1,016 (mer Noire) et 1,029 (Méditerranée). Elle contient environ 3,44 pour 100 de sels, les trois quarts sont formés de chlorure de sodium.

On le retire : 1° Par évaporation spontanée à l'air libre (marais salants) ;
2° Par évaporation à l'aide de combustibles ;
3° Par congélation.

Le dépôt de chlorure de sodium commence dans l'eau de mer lorsqu'elle marque 26° Baumé. (Elle marque, avant concentration, en général, 3° 5 Baumé.)

Je décrirai surtout les procédés des salines du Midi de la France qui sont bien exploitées.

Un salin comprend des surfaces où l'eau de mer se concentre des 7/8 de son volume environ, concentration nécessaire pour que l'eau soit *en sel*, c'est-à-dire sur le point de déposer son sel.

Ces premières surfaces sont les *parténements* ou *chauffoirs* que l'on a garnies d'argile pour les rendre étanches. Ensuite, l'eau est envoyée dans la *pièce maîtresse*, d'où elle est distribuée aux *tables salantes* dont le sol est enduit d'*argile* et souvent d'une couche feutrée de *conferves* du genre *microcoleus corvium* qui aide à les rendre étanches.

Il faut, autant que possible, pour réaliser une exploitation économique :

1° élever les eaux aussi concentrées que possible ;

2° établir les tables salantes le plus près possible du lieu d'expédition ;

3° établir ces tables à un niveau plus élevé que les chauffoirs (et, si l'on peut, plus élevé que la mer).

Voici, en effet, les mouvements à effectuer :

On a théoriquement une tonne de sel avec 36 à 37 mètres cubes

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

d'eau. Comme on en perd 1/3, il faut, en fait, 54 à 57 mètres cubes d'eau de mer. Lorsque le sel se dépose, ce volume est de $6^{mc},05$ et pèse 7 tonnes 26. Il faut donc, autant que possible, n'élever, des *partènements* à l'*avant-pièce* ou *pièce maîtresse*, que cette quantité d'eau.

Il est avantageux que les *chauffoirs* soient à un niveau inférieur à celui de la mer. Cela a lieu presque toujours dans le Midi pour les partènements inférieurs.

Les eaux de l'avant-pièce sont envoyées au loin d'une manière continue aux tables salantes qui communiquent entre elles. Elles se concentrent d'autant plus que la *table* considérée est plus éloignée de l'avant-pièce, ou bien dans chaque table séparée, de manière que le niveau de l'eau de cette table soit maintenu constant à mesure qu'elle s'évapore.

Lorsque les eaux sont ainsi concentrées (30° à 35° Baumé) on les évacue par la pente naturelle à la mer. Il faut donc *que les tables soient plus élevées que la mer.*

Si ces tables étaient plus basses on gagnerait de ne pas élever l'eau des chauffoirs dans l'avant-pièce et l'on perdrait d'élever les eaux mères (à 35°) pour les renvoyer à la mer, ce qui paraît être un avantage. Mais alors les *tables* se trouvant dans un sol en forme de cuvette recevraient les eaux de pluie, déborderaient et iraient dissoudre le pied des *camelles* (amas de sel) placées sur les graviers (monticules peu élevés).

On protège alors les tables, situées dans un terrain bas, des eaux de pluie, qui s'écoulent le long des terrains plus élevés, à l'aide d'un fossé qui entoure l'exploitation.

L'eau des partènements n'arrive guère en hiver à un degré supérieur de 8° à 12° Baumé. Les eaux qui, en automne, sont plus concentrées que ce degré sont gardées dans des réservoirs recouverts de roseaux afin que l'eau douce des pluies ne se mélange pas à l'eau salée et puisse être évacuée par des déversoirs à cet effet.

Pour *commencer la campagne,* on laisse sécher le sol des tables, et on les couvre d'eau à 18° pendant quelques jours, puis on égoutte et laisse sécher (ceci a pour but d'imprégner le sol de chlorure de magnésium et de le rendre ainsi plus hygrométrique).

Ensuite, on passe le rouleau qui enlève les aspérités et affermit le sol.

On fait arriver les eaux à 25° ou 24° (en sel) et l'on attend deux mois environ, juin et juillet dans le Midi, car août par ses orages complique le travail. La couche d'eau a de 25 à 35 centimètres d'épaisseur. Le niveau baisse de 6 à 7 millimètres par jour et il se dépose une couche de 1 millimètre de sel en 24 heures.

Lorsqu'on veut recueillir le sel, on vide les eaux mères à la mer dont on peut retirer *les autres* sels. Cela ne se fait presque plus depuis la découverte des mines de Stassfurth. On gratte le fond des tables avec des râteaux en bois garnis de cuivre. On fait des tas (gerbes ou javelles) de 2 ou 3 tonnes, qu'on réunit sur les *graviers* en camelles.

On remarque la coloration rouge due à des infusoires dans les eaux en

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

sel (25°). Ces infusoires sont blancs, puis verts, puis rouges, ce sont des Monas Dunalii (Joly).

Extraction du sel gemme et du chlorure de sodium des sources salées. — Le sel gemme peut être exploité directement et vendu après triage et broyage. Ce *sel de roche* contient souvent jusqu'à 8 pour 100 de sulfate de chaux qui incruste les fours en fonte servant à préparer le sulfate de soude, aussi est-il peu apprécié des fabricants. De plus, son état plus compact que celui du sel provenant de l'évaporation des eaux salées, et sa densité plus forte, le rendent d'un maniement plus pénible dans l'attaque par l'acide sulfurique.

Souvent, dans les salines, on fait l'exploitation par dissolution du sel et extraction de l'eau salée au moyen de sondes spéciales.

Pour évaporer les eaux salées ainsi obtenues, on peut se servir des bâtiments de graduation, masses d'épines sur lesquelles l'eau s'évapore; les sulfates et carbonates de chaux se déposent et la solution, plus concentrée en chlorure de sodium, s'écoule à la *partie inférieure*.

Cette opération est inutile si l'on a des solutions presque saturées, ce qui est fréquent.

On purifie la saumure par une quantité déterminée et non excessive de lait de chaux qui précipite le sulfate de magnésie à l'état de sulfate de chaux et d'hydrate de magnésie; le dépôt entraîne les matières colorantes organiques qui se trouvent dans la saumure. S'il y a un excès de chaux, on attend qu'elle se précipite à l'état de carbonate.

La saumure, décantée et limpide, est *alors évaporée* dans des grands poêles dont la surface est de 100^{mq} ou seulement de 75^{mq}.

On *enlève le premier dépôt* (sulfate de chaux et sulfate double de chaux et de soude), c'est le *schlotage*; puis on *évapore*, c'est le *salinage*, qu'on fait par *évaporation* ou par *ébullition*. Le chlorure de sodium est vendu 35 à 45 francs la tonne, selon sa pureté et la quantité d'eau qu'il renferme.

Appareil Picard [1]. — Lorsque, dans une chaudière fermée, on fait bouillir un liquide, les bulles de vapeur se forment là où la température du liquide tend à s'élever, c'est-à-dire au contact des surfaces de chauffe. C'est ce qui explique pourquoi, lorsqu'on vaporise de l'eau salée dans ces conditions, le sel adhère fortement aux surfaces de chauffe, car il se forme nécessairement aux points où l'eau se transforme en vapeur.

Dans une chaudière fermée, on ne peut détacher le sel de ces surfaces que par un râclage mécanique, qui a malheureusement pour effet de le moudre et de lui enlever son apparence cristalline. Le sel farineux, ainsi fabriqué, n'est pas marchand.

Pour obtenir un sel fin, présentant des grains brillants à angles vifs, il importe que les cristaux puissent se former et se développer libre-

[1] Portefeuille des machines, avril et mai 1885.

[C. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ment à l'état de suspension dans l'eau salée. Il faut pour cela empêcher, par une disposition spéciale, les bulles de vapeur de se former au contact des surfaces de chauffe.

On obtient ce résultat en séparant, dans deux vases différents, le chauffage de la vaporisation de la solution; c'est ce qui a été réalisé dans l'appareil de Picard, très curieux à tous égards, dont voici la description :

Le chauffage, qui est produit par la vapeur comprimée, a lieu dans un vase A (fig. 1), dans lequel on maintient, au moyen d'une pompe E, une pression artificielle qui empêche la formation de vapeur. Dans un vase D,

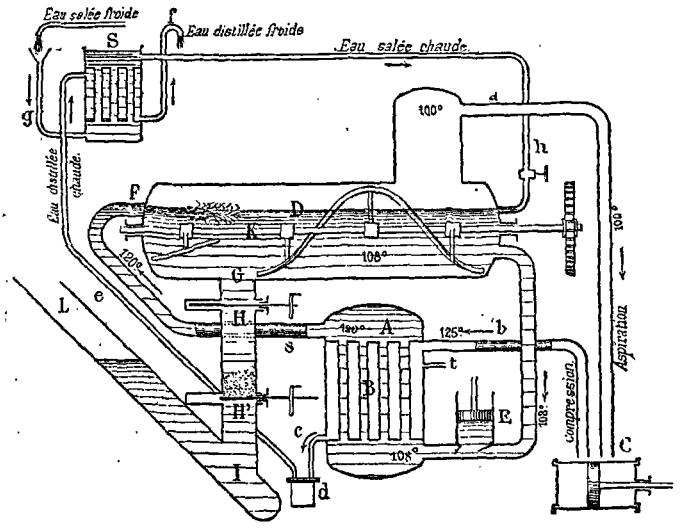


Fig. 1.

où ne règne pas cette pression artificielle, a lieu la vaporisation qui s'opère par la chaleur communiquée au liquide dans le vase A.

Les températures, notées dans la figure, sont celles qu'on adopte dans la pratique.

Reprenons maintenant, d'un peu plus près, la marche de l'appareil.

Dans la chaudière D, appelée *vaporisateur*, règne la pression atmosphérique : l'eau salée, qui la remplit aux trois quarts, est à sa température d'ébullition, qui atteint, comme l'on sait, 108°. La pompe E prend l'eau salée à l'une des extrémités du vaporisateur D et la refoule dans la chaudière tubulaire A, appelée *réchauffeur*, dont l'espace intertubulaire B est chauffé par la vapeur comprimée qui est à 125°. Dans ce réchauffeur, la température de l'eau salée monte de 108° à 120° environ, mais elle ne peut s'y vaporiser, grâce à la pression que la pompe E maintient dans ce vase.

Cette pression, qui doit être égale ou supérieure à la tension de la vapeur d'eau salée à 120°, chasse l'eau du réchauffeur, par le tuyau S, à travers l'orifice resserré F, dans le vaporisateur D.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

En traversant l'orifice F, l'eau passe subitement de la pression due à la pompe E, à la pression atmosphérique qui règne dans le vaporisateur; par suite de cet abaissement de pression, l'eau salée, qui était à 120°, se vaporise partiellement et sa température retombe à 108° en même temps qu'il se forme, au sein du liquide, une quantité de sel correspondant à l'eau vaporisée.

L'eau salée circule ainsi continuellement entre le réchauffeur A et le vaporisateur D. Elle se chauffe sous pression à 120°, dans le premier vase, et se vaporise partiellement en passant dans le second, où sa température retombe à 108°, et ainsi de suite.

En traversant dans toute sa longueur le vaporisateur D, la dissolution laisse déposer le sel formé au sein du liquide devant le jet F.

La vapeur, qui se dégage dans le vaporisateur à la pression atmosphérique, est aspirée par le tuyau *a* dans le compresseur C, où elle est comprimée jusqu'à 2,25 atmosphères et sa température remontée à 125°. Étant ainsi devenue apte à chauffer le liquide qui l'a dégagée, cette vapeur est envoyée dans l'espace B du réchauffeur où elle se condense.

L'eau distillée, produite par cette condensation, traverse le purgeur automoteur *d* qui donne issue à l'eau sans laisser passer la vapeur, et remonte, en vertu de la pression qui règne dans l'espace B, par le tuyau *e*, dans le *régénérateur* de chaleur spécifique S. L'eau de condensation chaude échange, dans cet appareil, sa chaleur avec l'eau salée froide destinée à l'alimentation.

Un petit robinet à flotteur, qui n'est pas représenté sur le dessin, maintient l'eau salée dans le régénérateur S à un niveau constant, tandis que le niveau, dans le vaporisateur, est réglé par une vanne qui se trouve sur le tuyau d'alimentation *h*.

Une tubulure *t* permet d'introduire directement dans le réchauffeur, la vapeur d'un générateur qui amène rapidement l'appareil à la température normale, lors de sa mise en marche.

Voyons maintenant comment on extrait le sel du vaporisateur sans troubler la marche de l'appareil.

L'arbre K, qui traverse le vaporisateur, est muni d'hélices animées, comme lui, d'un mouvement lent de rotation. Le sel, déposé sur le fond du vase D, est amené par les hélices dans le tuyau vertical GI, où il tombe sur une vanne H′ qui est ordinairement fermée. L'espace entre les deux vannes H et H′ ne tarde pas à se remplir de sel; on ferme alors la vanne supérieure H, puis on ouvre la vanne H′ et le sel tombe, en vertu de sa densité, dans la partie inférieure I du tube, où il est recueilli dans une poche en tôle perforée.

Les vannes sont ensuite replacées dans leur position primitive et la poche est retirée dans la partie supérieure du tube L, où on la laisse s'égoutter jusqu'à l'extraction suivante.

L'une des deux vannes, au moins, étant toujours fermée, et le tube LI étant maintenu à moitié plein d'eau salée, il ne peut se produire aucune

[C. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

rentrée d'air pendant la manœuvre des vannes et, à aucun moment, l'intérieur du vaporisateur n'est en communication avec l'atmosphère, quelle que soit du reste la pression qui y règne.

Nous avons supposé jusqu'ici, pour faciliter l'explication du jeu de l'appareil, que la circulation de l'eau salée entre les vases D et A était produite par une pompe E; mais l'expérience a montré qu'il était difficile d'obtenir une marche sûre d'une pompe qui doit traiter une solution saturée de sel, portée à sa température d'ébullition.

En effet, le moindre refroidissement du liquide provoque un dépôt de sel, car sa solubilité diminue avec l'abaissement de la température; le plus petit réchauffement, comme la plus faible diminution de pression, engendrent de la vapeur et par conséquent du sel.

C'est pourquoi la pompe E, du dessin théorique (fig. 1), est en réalité remplacée par un mécanisme dont les organes immergés sont d'une extrême simplicité et dans lequel la formation de sel n'est pas à craindre.

FABRICATION DU SULFATE DE SODIUM

Dans l'industrie, on appelle *sulfate de soude* ou *sulfate* le composé SO^4Na^2.

On le trouve mentionné pour la première fois par Glauber dans son traité « De natura salium ».

Pour le préparer, il épuisait, à *l'eau chaude*, le résidu de l'attaque du chlorure de sodium par l'acide sulfurique. Il obtenait ainsi le *sel admirable* par son éclat et mieux par ses propriétés thérapeutiques. Kunkel assure qu'il était employé, comme remède secret, cent ans avant Glauber, par les princes de la maison de Saxe.

En 1767, il était vendu sous le nom de « sal aperitivum Friedericianum » parce qu'on le retirait des eaux de Friederichshall.

On peut préparer le sulfate de soude :

1° Par double décomposition entre un sulfate et le chlorure de sodium;

2° Par réaction entre un sulfure (surtout FeS^2) et le *chlorure de sodium en présence de substances oxydantes*;

3° Par l'action de l'acide sulfurique sur un sel de soude.

Le premier cas est réalisé dans l'extraction du sulfate de soude, obtenu comme produit secondaire des salines et des gisements de Stassfurt.

Préparation du sulfate des sources naturelles.

1° Salines maritimes. — Lorsque les eaux mères, qui ont donné le chlorure de sodium arrivent au degré de 30° à 32°,5 Baumé et qu'on les évapore il se dépose alternativement du chlorure de sodium et du sulfate de magnésie selon la température.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

La nuit, c'est surtout ce dernier beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid qui se dépose; le jour, c'est le chlorure presque seul.

L'ensemble constitue les sels mixtes formés de 40 à 45 pour 100 du sel $SO^4Mg + 7H^2O$ et 55 à 60 pour 100 du sel NaCl. Quand l'eau mère marque 35° Baumé, on arrête l'opération. Les eaux mères sont évaporées à part, en automne, sur des tables salantes où elles déposent le sulfate de magnésie, et, elles laissent une eau mère qui déposera, l'été, du chlorure double de potassium et de magnésium avec un peu de sulfate double de potassium et de magnésium; ces derniers sont les sels d'été.

Revenons aux *sels mixtes*.

On les dissout l'hiver de manière à avoir une solution marquant 30° Baumé à la température de 30°. Il faut qu'il y ait un petit excès de chlorure de sodium par rapport à la quantité indiquée par l'équation

$$MgSO^4 + 2NaCl = MgCl^2 + SO^4Na^2$$

(réaction indiquée par Scheele en 1787); cet excès se trouve presque toujours dans le sel mixte à la température de +2°; 85 pour 100 du sulfate de soude à dix molécules d'eau se déposent d'abord assez purs pour n'avoir besoin que d'un égouttage.

Si l'on concentrait directement l'eau de mer à 32°,5 Baumé on n'aurait pas de dépôt du sel $SO^4Na^2 + 10H^2O$, parce que le chlorure de potassium empêcherait la cristallisation.

Ce sulfate hydraté peut être transformé en sel anhydre, mais alors il revient trop cher (il contient 56 pour 100 de son poids d'eau).

Péchiney traite le mélange solide cristallisé de sulfate de magnésie et de chlorure de sodium à 45° dans une cuve chauffée à la vapeur.

Le sulfate de soude hydraté fond dans son eau de cristallisation et se précipite seul *anhydre*.

2° Sulfate de soude des salines de sel. — Le schlot ou curain des salines est un mélange de sulfate de soude et de sulfate de chaux. On les sépare par lixiviation.

Les solutions de sulfate de soude marquent 25° à 26° Baumé; on les fait cristalliser en hiver sous une couche de 78 millimètres d'épaisseur; autrement, on aurait des gros cristaux que le commerce n'aime pas, parce que ces gros cristaux servent quelquefois à frauder les cristaux de carbonate de soude.

3° Sulfate de soude de Stassfurt. — Les sels de déblai des mines de Stassfurt contiennent un mélange très complexe de composés qui laisse après lavage une solution riche en sels de potassium et un résidu contenant du chlorure de sodium et du sulfate de magnésie.

Ce résidu, traité comme les sels mixtes marins, donne le sel de formule $SO^4Na^2 + 10H^2O$.

Production du sulfate de soude au moyen des pyrites. — Ce procédé, indiqué autrefois par Ribaucourt, a été si maladroitement vanté par son auteur, qu'il n'a pas été pris très au sérieux au moment

[C. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

de son invention. Longmaid le reprit une cinquantaine d'années plus tard et le breveta en Angleterre (1842 et 1844). Il est fondé sur les équations :

$$2\,FeS^2 + 8\,NaCl + 16\,O = 4\,SO^4Na^2 + Fe^2Cl^6 + Cl^2$$

$$\text{et } 2\,FeS^2 + 8\,NaCl + 19\,O = 4\,SO^4Na^2 + Fe^2O^3 + 4\,Cl^2.$$

En présence de l'eau, on a :

$$2\,FeS^2 + 8\,NaCl + 4.\,H^2O + 15\,O = 4\,SO^4Na^2 + Fe^2O^3 + 8\,HCl.$$

Cette méthode a engendré le procédé Hargreaves qui fonctionne actuellement et qui est basé sur l'équation suivante :

$$SO^2 + O + H^2O + 2\,NaCl = SO^4Na^2 + 2\,HCl.$$

Hargreaves était un ouvrier, et Robinson, son collaborateur, était un fondeur. Le premier de leurs nombreux brevets (plus de 20) date du 6 janvier 1870.

L'appareil qu'ils ont indiqué se compose de grands cylindres de fonte chauffés par les gaz d'un foyer extérieur, et disposés en batterie de 6. L'air et le gaz sulfureux les traversent de manière que le gaz le plus riche en acide sulfureux rencontre d'abord les cylindres les plus riches en sulfate et traverse, à la fin, le cylindre qui vient de recevoir le chlorure de sodium. De plus, les gaz circulent de haut en bas afin d'éviter le tirage trop rapide dû à leur température élevée.

Divers brevets ont été pris pour mouler le sel à introduire en fragments tels que les gaz les pénètrent bien. On empêche l'adhérence à l'aide d'une couche de sel fin.

Nous ne pouvons nous étendre plus longuement sur ce procédé qui fonctionne par exemple à Marseille (en France) et donne de bons résultats. Ses avantages sont les suivants.

1° Économie d'emplacement et de produits nitrés, puisqu'on ne prépare pas d'acide sulfurique;

2° Production d'un sulfate à haut titre contenant moins de fer que le sulfate des cuvettes en fonte des fours ordinaires;

3° Économie dans la main-d'œuvre;

4° Condensation facile de l'acide chlorhydrique par le réfrigérant formé de plusieurs séries de tubes de poterie de 30 à 40 centimètres de diamètre intérieur et de 40 à 60 mètres de longueur, suivis d'un canal commun qui les envoie à la tour de condensation.

Les inconvénients sont les suivants :

1° Le capital d'installation est double au moins de celui des usines anciennes;

2° Les frais d'entretien très grands si les manœuvres sont mal faites (le travail est délicat à cause de la complexité des appareils).

On peut purifier le sulfate obtenu par la chaux, mais c'est presque toujours inutile.

Le prix de revient, pour les fabriques françaises, est de 71^{fr},16 et 77^{fr},42 pour 1000 kg et, pour les usines anglaises, de 63^{fr},16 et 67^{fr},18 (voir Lunge, *Industrie de la soude*. Édition française. Paris, Masson).

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Production du sulfate de sodium par l'acide sulfurique et le sel marin. — A la température ordinaire la réaction suivante se produit :

$$NaCl + SO^4H^2 = SO^4H.Na + HCl.$$

Cette réaction est achevée, sans trop chauffer, dans une partie du four appelée la *cuvette* (1re sole).

Dans la partie fortement chauffée qu'on appelle la *calcine* (2e sole), on a :

$$NaHSO^4 + NaCl = SO^4Na^2 + HCl.$$

En réalité, la 2e réaction commence déjà sur la 1re sole, et on a, dans la cuvette, 65 à 70 pour 100 de l'acide chlorhydrique total produit.

Il faut employer un acide sulfurique à 59° ou 60° Baumé. Au-dessous de 56°, la condensation de l'acide chlorhydrique serait difficile et les appareils en fonte seraient attaqués.

Il n'y a que dans le cas où l'on fait la réaction sur une *même sole* fortement chauffée, qu'on doit prendre de l'acide à 53°-54°, afin que l'action ne soit pas trop vive.

Si l'acide marquait plus de 60° Baumé, la matière se prendrait en une masse que l'acide pénétrerait difficilement. Il faut mettre un petit excès d'acide sulfurique, qui dépend des appareils, par rapport à la formule :

$$2NaCl + SO^4H^2 = SO^4Na^2 + 2HCl,$$

à moins qu'on veuille avoir un acide chlorhydrique exempt d'acide sulfurique.

L'acide chlorhydrique contient l'arsenic de l'acide sulfurique employé. Si cet acide contient du fer, le sulfate de soude en renferme et il est mauvais pour la fabrication des verres blancs.

On emploie comme appareils des cylindres de fonte ou des fours, formés d'une cuvette de plomb, où commence l'attaque, et d'un compartiment en briques, où la masse arrive à la température de fusion. Ces fours sont appelés des *bastringues*. On se sert aussi des fours à moufle, construits de façon que les gaz du foyer ne puissent pas se mélanger au gaz chlorhydrique dégagé sur la calcine, et qu'on puisse obtenir ainsi une condensation plus facile. On prend quelquefois des fours dans lesquels la cuvette est en *fonte* au lieu d'être en plomb, ce qui permet de chauffer davantage et d'activer l'opération, mais le sulfate produit est moins exempt de fer, ou bien encore des fours à réverbère, chauffés au coke ou au gaz, ou enfin des fours mécaniques.

Nous ferons ici la comparaison de ces divers systèmes.

Les cuvettes en plomb ne sont plus employées que pour la cristallerie, parce qu'avec elles seulement on peut obtenir un sel ne contenant que 20 à 30 cent-millièmes de fer, tandis qu'avec la cuvette en fonte, on a au moins 110 à 120 cent-millièmes. Autrement, l'inconvénient de les chauffer trop (même avec la chaleur perdue des calcines) et celui de les déchirer avec le ringard qui sert au brassage de la masse, les ont fait abandonner. Avec les cuvettes en fonte, on peut traiter, par four et par 24 heures, 5000 kg à 8000 kg environ, bien qu'il y ait de grandes

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

variations (1500 kg à l'usine Chandelon, en Belgique, et 12000 kg à l'usine du Lancashire).

Examinons les avantages et les inconvénients respectifs des fours à moufles et de ceux à réverbères.

Les fours à moufles présentent les avantages suivants sur ceux à réverbère :

1° Meilleure condensation et plus grande concentration de l'acide obtenu;

2° Économie d'acide sulfurique;

3° Emploi du charbon et non du coke;

4° Économie dans l'installation des appareils condenseurs.

Les fours à réverbères présentent, sur ceux à moufles, les particularités que voici :

1° Plus forte production de sulfate dans un temps donné;

2° Économie de construction et d'entretien des fours;

3° Économie de main-d'œuvre.

Enfin, les fours mécaniques possèdent les deux avantages suivants : inutilité de l'habileté de l'ouvrier et grande économie de la main-d'œuvre.

Étudions maintenant le travail de l'ouvrier dans les fours à cuvette, puis le maniement des fours mécaniques.

1° *Travail avec les fours à cuvette.* — Lorsque l'ouvrier a vidé la cuvette, il doit la nettoyer en détachant *soigneusement* les croûtes adhérentes qui *auraient les inconvénients des incrustations* dans les chaudières (coups de feu, surchauffe, refroidissement brusque, rupture, etc.). Il faut laisser ensuite refroidir un peu pour ne pas mettre la charge humide sur une sole trop chaude.

On charge à la pelle ou par une trémie. La charge est de 400 kg de sel (et l'opération dure de 2 ou 3 heures) ou de 700 kg (et l'opération dure 4 heures). Ordinairement, on prend 400 kg pour les fours à réverbère et 700 kg pour les fours à moufle.

La quantité d'acide à 60° à verser est de 300 kg ou 167 litres pour 250 kg de sel marin; suivant la commission belge de 1855, il faut, pour les quantités de sel suivantes : 500, 351 et 400 les poids d'acide à 60° suivants : 325, 380 à 390 et 440 à 460.

Dans la pratique, on ne pèse pas l'acide, on le mesure avec un récipient gradué. Si son degré n'est pas celui correspondant à la jauge, on ajoute ou l'on retire le poids du sel qu'il faut au lieu de diluer ou de concentrer l'acide.

Pratiquement, les poids de sel à ajouter ou à retrancher ne dépassent jamais 5 kg pour 400 kg employés.

L'acide est versé sur le chlorure de sodium et sa température est de 50 à 90° afin de ne pas trop refroidir la cuvette en fonte.

Si l'on introduit l'acide avec le sel en même temps, il faut déterminer une aspiration dans le four pour que l'acide dégagé tout à coup ne refoule pas par l'ouvreau.

L'ouvrier brasse ensuite le mélange avec un râteau, puis le fait passer

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

sur la calcine en s'arrangeant pour que le mélange n'attende pas dans la cuvette un temps trop long.

Le mélange, poussé dans la calcine, doit être semi-fluide.

Sur la calcine, un ouvrier brasse le mélange avec un râteau à dents pour éviter les amas ou *grappes*; un autre ouvrier entretient le feu; il faut éviter la fusion. La calcination est finie quand il ne se dégage plus d'acide. Avec un râteau plein, on fait tomber la masse dans des wagonnets ou brouettes, ou dans une cave située au-dessous des fours.

2° *Travail dans les fours mécaniques.* — Le premier en date est celui de Jones et Walsh, ensuite, citons celui de Goodmann. Le brassage automatique empêche l'effervescence, permet de prendre un échantillon de la masse homogène et de suivre le travail, évite l'emploi d'un excès d'acide sulfurique (5 pour 100 d'économie d'acide) et favorise la condensation des gaz malgré leur dilution extrême, car les gaz du foyer chauffent la masse par le dessus, disposition qui empêche les coups de feu. Enfin, on peut ne pas dépasser 475° au lieu de 650°, température des fours ordinaires, ce qui facilite encore la condensation, donc économie de main-d'œuvre, de charbon et d'acide, meilleure condensation, enfin produit plus pur.

Lunge a trouvé 0,6 pour 100 d'acide libre, et 0,58 de chlorure non décomposé dans un échantillon de sulfate de potassium et 0,2 pour 100 d'acide et 0,12 pour 100 de chlorure dans le sulfate de sodium.

Les cuvettes de $4^m,88$ de diamètre peuvent fournir des cuites de 6 tonnes de sulfate. On peut, au lieu d'agiter la masse par des bras en fer, faire tourner la cuvette inférieure sur un axe vertical en la munissant d'une râclette qui chasse le mélange vers les bords plus près de la flamme. C'est le système Mactear (ou l'application au sulfate de soude du four à carbonate).

Le dôme est fixe et il est relié à la cuvette par une rigole remplie de sable. L'appareil de condensation de l'acide chlorhydrique peut être formé, à partir de l'extrémité de la calcine, par un canal en briques de $15^m,25$ de longueur, $1^m,07$ de hauteur et $0^m,75$ de largeur, immédiatement suivi d'une auge en pierre de $2^m,15$ de hauteur sur $1^m,55 \times 2^m,15$ de section horizontale dans laquelle on injecte une pluie fine d'eau, afin de retenir les poussières entraînées (cette pluie condense 2 à 3 milligrammes d'acide chlorhydrique par mètre cube de gaz qui traverse l'auge). A la suite de l'auge, se trouve une tour de condensation ordinaire de $15^m,25$ de hauteur sur $2m^2,14$ de section.

L'acide chlorhydrique ainsi obtenu n'est pas pur. On a préconisé bien des systèmes pour sa purification, le chlorure d'étain, l'acide sulfurique, l'hydrogène sulfuré...; le mieux est de suivre le procédé Duflos. Il consiste à diluer l'acide jusqu'à la densité 1,125 (17° Baumé), puis à lui ajouter du bioxyde de manganèse ou du chlorate de potasse et des lames de cuivre, à la température de 30°; de cette façon, on oxyde le

[G. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

gaz sulfureux, on précipite l'arsenic et le thallium, on réduit le perchlorure de fer en sous-chlorure. L'acide décanté est ensuite distillé.

Le sulfate de soude sert à fabriquer le carbonate de soude par le procédé Leblanc; il est utilisé dans la fabrication des glaces, des verres, de l'outremer, dans la raffinerie du salpêtre, dans la préparation de nombreux produits chimiques, enfin dans la thérapeutique.

Enfin, on peut préparer le sulfate de soude par l'action de l'acide sulfurique sur un sel de soude autre que le chlorure de sodium; l'azotate de soude peut être également employé. Il se forme alors de l'acide nitrique. Mais le sulfate obtenu est un bisulfate, sans emploi dans l'industrie tel quel. On le mêle avec du chlorure de sodium auquel il apporte déjà son excès d'acide sulfurique, de sorte qu'il en faut mettre moins pour transformer le chlorure en sulfate.

Comme *petites sources* du sulfate de soude en cristaux, citons la neutralisation des eaux acides par les eaux alcalines utilisées dans certaines industries : épuration des huiles de goudron, préparation des acides sulfoconjugués (dont on neutralise l'excès d'acide par le carbonate de soude), et fusion alcaline de l'alizarine ou de la résorcine dont l'excès de base est neutralisé par l'acide sulfurique.

CARBONATE DE SODIUM

Soude naturelle. — 1° On trouve le sel CO^3Na^2, H^2O sur les bords des lacs d'Égypte. C'est le *natron*.

On y rencontre aussi le *trona* $(CO^3)^2Na^4H^2 + 5H^2O$. Dans l'Amérique du Sud, on a signalé un carbonate hydraté désigné sous le nom d'urao par Boussingault et renfermant des aiguilles en forme de clous (clavos) de formule $CaCO^3 + Na^2CO^3 + 5H^2O$. C'est la *gay lussite*.

En Hongrie, existe une terre, le szekso, qui renferme de 6 à 15 pour 100 de carbonate de soude qu'on extrait par lavage.

Les sources de Karlsbad pourraient produire par an 6685 tonnes de carbonate et 10 285 tonnes de sulfate de soude;

2° Les cendres des végétaux terrestres contiennent du carbonate de potasse; celles des végétaux des bords de la mer renferment du carbonate de soude; enfin, celles des plantes qui croissent au sein de la mer, sont plus riches en sels de potasse qu'en sels de soude. Les plantes, qui produisent les sels de soude, appartiennent presque toutes à la famille des Atriplicées.

On les brûle, après dessiccation au soleil, dans des fosses profondes de 1 mètre, longues de 3 à 4 mètres, larges de 1 mètre, creusées dans un sol bien sec. On brasse le mélange. Le résidu, divisé en gros fragments, est le carbonate de soude.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Les soudes d'Espagne sont les plus estimées. La première qualité s'appelle la barille douce et contient 25 pour 100 de carbonate de soude; la deuxième qualité est la barille mélangée, et la troisième la bourde.

Fabrication de la soude par le procédé Leblanc. — Pour bien faire comprendre l'importance du procédé Leblanc, il faudrait exposer en détail l'historique de la fabrication du carbonate de soude avant les travaux de Leblanc. Il conviendrait aussi d'énumérer tous les brevets qui ont été pris pendant la plus grande partie du XIXe siècle pour remplacer cette méthode qui fut si bien imaginée qu'elle est encore employée aujourd'hui, après plus de cent ans. Il serait équitable enfin de rappeler quelle fut la conduite si désintéressée de Leblanc, qui mourut pauvre, après avoir doté son pays d'une des plus grandes industries qui firent sa prospérité. Les dimensions de cet article nous forcent à passer sous silence toutes ces considérations.

Les matières premières, utilisées dans ce procédé, sont le sulfate de soude, le carbonate de chaux et le charbon. L'expérience prouve qu'il est bon de se servir du sulfate de soude préparé depuis 2 ou 3 jours; il se délite partiellement et devient ainsi plus friable.

Le calcaire employé doit être exempt de silice, d'alumine et d'oxyde de fer qui forment des silicates insolubles; la magnésie est nuisible d'après l'expérience. La craie vaut mieux que le calcaire. Le calcaire d'eau douce doit être préféré à celui d'eau de mer.

Il faut tenir compte de l'eau du calcaire qui peut en retenir 20 pour 100 ou plus, mais qui en contient souvent 2 à 3 pour 100. Le charbon doit laisser aussi peu de cendres que possible, puisque la silice, l'alumine et l'oxyde de fer sont nuisibles. Il doit aussi contenir le moins possible d'azote parce que cet élément forme du ferrocyanure de sodium qui, à la calcination, donne de l'oxyde de fer qui colore le produit. Le soufre ne nuit pas, quoi qu'on ait pu dire, lorsque la proportion ne dépasse pas 1,5 pour 100.

Faut-il prendre des charbons gras ou des charbons maigres?

C'est une question controversée et, par conséquent, peu importante.

Les gras perdent d'abord des produits volatils qui ne sont pas utilisés, mais ils laissent un coke poreux qui présente beaucoup de surface aux réactions; les maigres donnent des réactions plus lentes et plus régulières et permettent de moins élever la température. Il y a donc des avantages des deux côtés.

Leblanc indiquait comme proportions :

100 parties de sulfate de soude anhydre
100 — de craie
50 — de charbon de bois.

La théorie admise conduirait aux proportions :

$$5\,Na^2SO^4 + 7\,CaCO^5 + 12\,C$$

[C. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ce qui donnerait 100 et 98,7 pour les deux sels et 20,3 de charbon dont il faut forcément un excès.

Parlons maintenant des fours :

Nous n'insisterons guère sur les fours de modèle ancien dans lesquels le travail de brassage devait être fait par des ouvriers robustes, mais, il est vrai, peu intelligents.

Le four Leblanc fut perfectionné par Payen qui diminua le foyer et augmenta la sole, et modifié par Pelouze et Frémy, d'une manière peut-être peu heureuse.

Avec le four à main, on fait des cuites de 250 à 265 kg de sulfate de soude (les autres substances étant en proportions relatives). On chauffe d'abord assez peu pour que la matière se sèche et s'agglomère, puis plus fort. Dès que la masse est bien fluide, on brasse énergiquement et l'on défourne, après deux heures environ, lorsque la matière devient pâteuse. Elle est reçue par un chariot amené par l'ouvrier servant. Elle doit être couverte de petites flammèches jaunes (en anglais candles, quoi qu'en ait dit le comité du Salut public dans son rapport), pendant quelques minutes. Si la cuite est tirée trop tôt (*cuite tirée verte*) il y a une petite perte de soude.

On a remarqué que l'addition de sulfate de soude jeté à la fin de l'opération empêchait la formation de cyanure et par suite de ferrocyanure qui colore les sels de soude.

La réaction serait :

$$SO^4Na^2 + (CAzNa)^2 = Na^2S + CO^3Na^2 + CO + Az^2.$$

C'est le brevet Péchiney.

Weldon ajoute, après et en plus, un peu de craie en poudre qui transforme le sulfure en carbonate, et Mactear fait de même afin de laisser un peu de chaux non décomposée qui facilite le lessivage.

Cette double addition est excellente, mais ne laisse-t-elle pas un peu de sulfate de soude inattaquée dans le carbonate dont il embellit d'ailleurs les cristaux? On l'a prétendu.

On compte qu'il faut 87 kg de charbon pour 100 kg de sulfate décomposé.

On a employé avec succès des fours mobiles formés d'une sorte de tonneau métallique tournant autour de son axe horizontal et parcouru par les flammes d'un foyer latéral (fig. 1).

On y verse le mélange composé de :

Sulfate	100 parties.
Calcaire	78,66
Charbon	42,00
puis, chaux	6,24

On fait tourner lentement jusqu'à ce que le sulfate commence à fondre; ensuite rapidement jusqu'à production des flammes jaunes. Puis on arrête le cylindre, on ouvre le trou d'homme, on jette la chaux (avec ou sans

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

cendres). On fait tourner cinq minutes et l'on vide le four dans une série de wagonnets qu'on amène successivement sous le trou de coulée.

On met moins de calcaire que Leblanc, parce que la perte de soude au lessivage est proportionnelle à l'excès de calcaire.

Le prix de revient, pour une tonne de soude brute, est de 68fr,72 (usine du Plan d'Aren en 1878).

Théorie de la fabrication de la soude. — La première explication est de Dumas en 1830. S'il se faisait, disait-il, la réaction suivante :

$$SO^4Na^2 + CO^3Ca = CO^3Na^2 + SO^4Ca.$$

dans le four, on aurait la double décomposition inverse dans le lessivage. Aussi on ajoute du charbon qui donne :

$$SO^4Ca + 4C = CaS + 4CO.$$

Ainsi le sulfate de calcium détruit ne peut plus réagir, mais au lessivage on aurait :

$$CO^3Na^2 + CaS = Na^2S + CO^3Ca$$

(calcaire régénéré.)

Comme cela n'a pas lieu, c'est qu'il se produit :

$$2SO^4Na^2 + 3CO^3Ca + 9C = 2CO^3Na^2 + CaO, 2CaS + 10CO$$

c'est ce qui explique pourquoi il faut faire intervenir la 3e molécule de carbonate de chaux dans la réaction, l'oxysulfure insoluble ne pouvant pas réagir sur le carbonate de soude. La preuve, donnée par Dumas, de l'existence de l'oxysulfure est que le sulfure de calcium donne, avec le carbonate de soude, la *double décomposition*,

Four tournant avec poêles d'évaporation

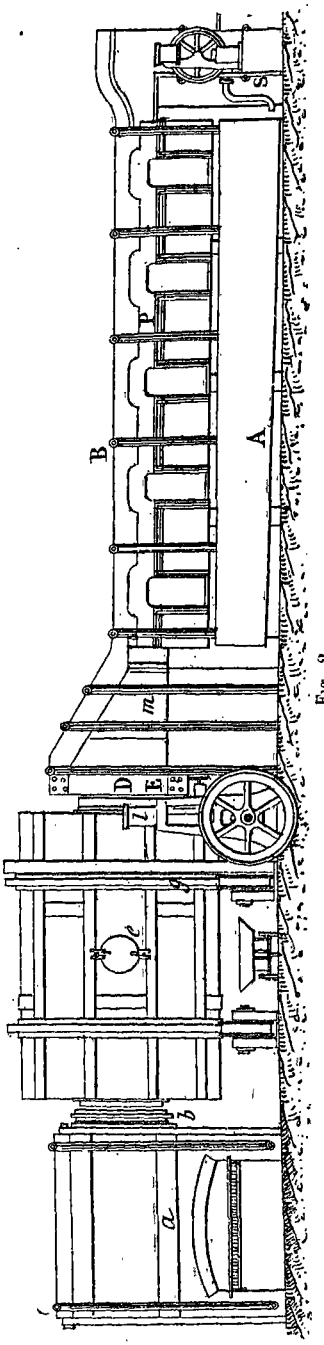


Fig. 2.

[C. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

et que si l'on ajoute de la chaux, elle ne se fait pas. Donc, disait-il, il s'est formé un composé CaO, CaS qui n'a pu réagir (à cause de son insolubilité).

Gossage, en 1861, a montré que le monosulfure de calcium est insoluble et ne fait pas la double décomposition avec le carbonate de soude, mais que le polysulfure est soluble et produit cette décomposition; donc la chaux en excès empêcherait simplement la formation d'un polysulfure. L'équation serait :

$$2SO^4Na^2 + 3CO^3Ca + 9C = (CO^3Na^2)^2 + 2CaS + CaO + 10CO.$$

Elle semble démontrer que la 3e molécule de CaO n'agit pas pour donner l'oxysulfure; ceci tient à ce qu'elle n'est plus totalement nécessaire dans les fours tournants où le brassage est mieux fait (Mactear).

Enfin, Scheurer-Kestner a donné la théorie universellement admise aujourd'hui; il a montré que le sulfure de calcium n'est soluble à 12°,6 que dans 12 500 fois son poids d'eau et qu'il ne se produit pas d'oxyde de carbone dans la réduction du sulfate de soude :

Première phase : $5SO^4Na^2 + 10C = 5Na^2S + 10CO^2$;

2e phase : $5Na^2S + 5CO^3Ca = 5CO^3Na^2 + 5CaS$;

3e phase : $2CO^3Ca + 2C = 2CaO + 4CO$ seulement à la fin.

La 3e réaction n'a pas lieu dans les fours tournants, et, d'une manière générale, on peut dire que les deux premières se font simultanément, car on n'obtient pas une plus grande quantité de sulfure de sodium si l'on arrête l'opération au début.

D'après Kolb on n'a pas plus de 1 pour 100 de sulfure de sodium.

Lessivage de la soude brute. — Les opérations chimiques, qui ont tendance à se faire lorsqu'on lessive les pains de soude brute, sont :

1° Action de CaO^2H^2 sur CO^3Na^2 avec production de NaOH et de CO^3Ca : cela d'autant plus que la température de l'eau est plus haute;

2° Action de CaS sur CO^3Na^2 avec production de Na^2S et CO^3Ca; cela d'autant plus que le lessivage est plus long;

3° Perte de CO^3Na^2 d'autant plus considérable que CO^3Ca est plus abondant à cause de la formation de gay-lussite qui se précipite (Scheurer-Kestner).

On voit donc qu'il y a une difficulté réelle, puisqu'il faut laver à chaud pour aller vite et ne pas laver trop à chaud.

Dans la pratique, on lave méthodiquement à 35°-40° les blocs délités par un séjour de 3 à 5 jours à l'air; la chaux s'hydrate et la masse est alors facile à laver.

La première cuve, où l'eau arrive, contient les blocs déjà lessivés dans les autres, de manière que les dernières dans lesquelles l'eau pénètre soient les premières, dans lesquelles on met les pains à lessiver (fig. 2).

Les liquides de lavage s'appellent des *lessives*; les résidus solides, qui restent au fond des bacs, sont les *marcs* ou *charrées* de soude. Voyons ce que deviennent les lessives.

Elles sont colorées en vert par la présence d'un sulfure double de

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

soude et de fer qui, à l'air, donne un dépôt noir de sulfure de fer et laisse le sulfure de sodium en solution. On cherche à détruire, dans les lessives les ferrocyanures et les sulfures qui jaunissent les produits fabriqués.

1° *Destruction des ferrocyanures.* — On carbonate d'abord les lessives pour précipiter la silice et l'alumine, puis on caustifie légèrement par la chaux en petite quantité et on fait passer la lessive dans des serpentins chauffés à 195°, ce qui détruit les ferrocyanures en précipitant le fer à l'état de sulfure et d'oxyde qui se sépareraient mal si on n'avait pas pris ces précautions préalables. (Brevet pris en 1881 par Carey, Gaskell et Nurter.)

2° *Désulfuration.* — On peut, ou bien oxyder les lessives par la vapeur d'eau en présence du peroxyde de manganèse (Hargreaves, Pauli et Scheurer-Kestner), ou bien carbonater la lessive par de l'acide carbonique provenant de la calcination du calcaire ou de la combustion du coke. La silice et l'alumine se précipitent en entraînant le fer, et de plus, la soude est transformée en carbonate de soude. On peut aussi désulfurer par addition de chaux vive.

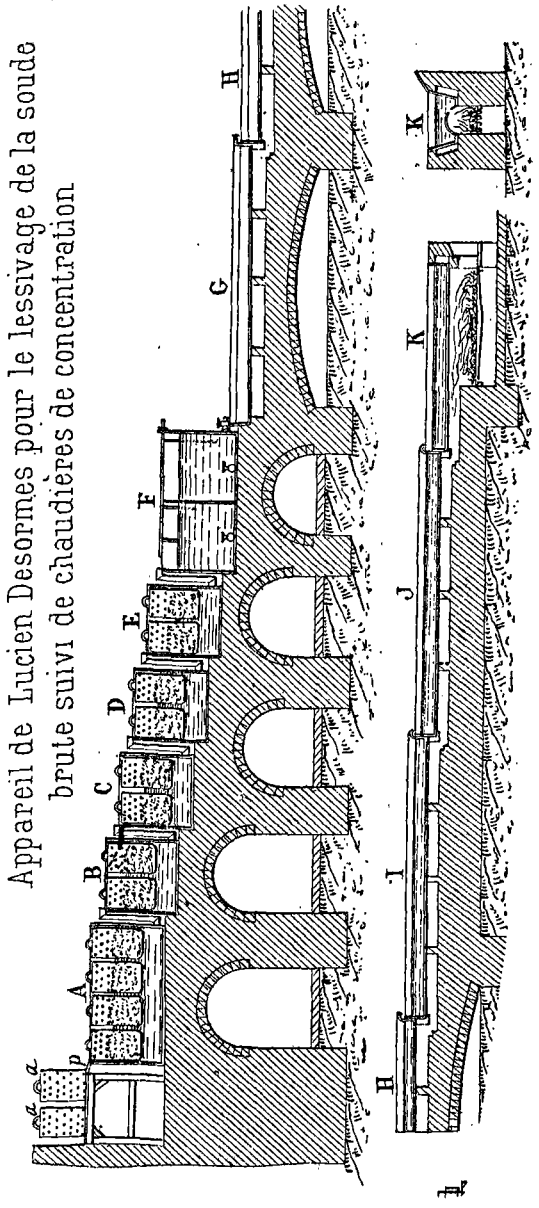


Fig. 3.

[C. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le traitement ultérieur des lessives est très différent selon qu'on veut obtenir des sels de soude riches en alcali ou riches en carbonate.

Préparation des sels de soude caustiques. — On évapore, dans des bassines de tôle, des lessives jusqu'à 33° à 34° Baumé, sans que la température atteigne celle de l'ébullition, afin de ne pas les colorer. Les bassins sont sur des fours. Puis, on fait arriver les lessives concentrées sur la sole des fours déjà garnie de sels de soude solide, et l'ouvrier casse la croûte rougeâtre qui se forme à la surface.

Il ne faut pas fondre ce sel.

Le produit sec, ainsi obtenu, renferme 10 à 20 pour 100 de soude caustique. Il est souillé de sulfate, de sulfite, d'aluminate et de silicate de fer et de très petites quantités d'oxyde de fer. Tous les 8 jours on décroûte le four.

On peut obtenir des sels caustiques, en concentrant des lessives non carbonatées ou en recueillant les sels qui se déposent les derniers dans l'évaporation des bassins; les eaux mères s'appellent *les eaux rouges*. Les premiers sont formés de carbonate et d'un peu de sulfate (qui même se dépose avant le carbonate).

On peut calciner les sels obtenus dans des fours à sole tournante (fours Mactear).

Préparation des sels de soude carbonatés. — On calcine les sels, comme précédemment, mais en mêlant à leur solution saturée de la sciure de bois. On évapore d'abord le tout à sec, puis on le calcine à 350°. On peut faire la carbonation et la calcination avec un four à 2 soles (on dessèche sur la supérieure et l'on calcine sur l'inférieure), ou avec un four tournant Mactear.

Préparation des cristaux de soude carbonatés. — On dissout dans l'eau les sels carbonatés, on en fait des lessives qui doivent marquer 30° à 35° (on oxyde les sels de fer par un peu de chlorure de chaux, précaution inutile si les sels ont été bien calcinés).

Les liquides sont concentrés dans des réservoirs à la température de 38° puis versés dans des cristallisoirs. On perce la croûte, on renverse le cristallisoir sur un sol asphalté incliné communiquant avec une fosse où viennent s'écouler les eaux mères qui seront puisées ensuite et utilisées.

Les cristaux sont brisés à coups de maillet et de ciseau et placés sur des claies pour sécher (on met de côté les petits cristaux dont le commerce ne veut pas). Lorsqu'ils s'effleurissent, on les enlève.

Bicarbonate de soude. — On prépare le bicarbonate de soude en faisant agir l'acide carbonique sur les *cristaux de soude*. L'acide carbonique est produit à Vichy et Hauterive par le gaz qui se dégage des eaux minérales; en Angleterre, on utilise celui qui résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur le calcaire. L'appareil est analogue aux vases producteurs de chlore. On peut prendre aussi

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

l'acide carbonique dégagé dans la fermentation des matières sucrées.

On fait toujours passer le gaz dans un ou plusieurs laveurs, puis sur les cristaux de soude les moins purs, car l'eau entraîne les impuretés en s'écoulant. La réaction est la suivante :

$$CO^3Na^2, 10H^2O + CO^2 = 2CO^3NaH + 9H^2O.$$

Il faut environ de 6 à 9 jours pour transformer 60 tonnes de cristaux qui donnent environ 30 tonnes de bicarbonate.

On sèche le bicarbonate en couches minces, on l'essaie au calomel, on y dose l'acide carbonique.

Si le bicarbonate ne contient pas de carbonate neutre, il ne bleuit pas le tournesol. De plus, en agitant ensemble 1 gramme de bicarbonate avec $0^{gr},5$ de calomel et $1^{gr},5$ d'eau, le mélange ne noircit pas même après plusieurs heures.

A 70° le bicarbonate est complètement dissocié, il n'existe donc plus au-dessus de cette température.

La présence des chlorures de sodium et d'ammonium diminue la solubilité du bicarbonate de soude dans l'eau.

Soude caustique. — L'hydrate NaOH est le principal oxyde de sodium utilisé en grand dans les arts. Le peroxyde sera examiné plus loin.

La densité de l'hydrate, ou soude caustique, varie de 2,0 à 2,13.

Une dissolution de densité 1,385 refroidie à 0° donne des cristaux de $2NaOH + 7H^2O$ d'après Hermès. La soude est déliquescente; à + 18°, 100^p d'eau dissolvent 60^p,53 de NaOH, et à 80°, 127^p,02. Une solution de densité 1,5 à 36,8 pour 100 d'oxyde Na^2O bout à 130°.

Voyons comment on fabrique la soude caustique.

A cet effet, on force un peu la dose de calcaire dans le mélange qu'on introduit dans les fours tournants. On met :

SO^4Na^2 : 100^p
CO^3Ca : 100^p à 110^p
charbon : 54^p à 60^p.

Les lessives brutes subissent d'abord la caustification. A cet effet, on prend des lessives marquant 10° à 15° Baumé, on y trempe des paniers de tôle contenant des morceaux de chaux et l'on agite le liquide par un courant d'air qui oxyde en même temps les sulfures; c'est le procédé Thomas de 1858.

On peut faire cette opération sous pression à la température de 140°-145°. On prend alors des lessives à 20° ou 24° Baumé. Après quatre heures, on a des lessives contenant 90 pour 100 de soude caustique (Parnell).

On laisse déposer le carbonate de chaux, mêlé de gay-lussite (1 à 10 pour 100 d'après Scheurer-Kestner et Jurisch).

On filtre à travers un filtre tel que la masse formée du liquide et du précipité doive traverser successivement une couche de charbon menu, puis une tôle perforée, du sable, du coke fin, du coke en gros morceaux,

[C. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

du silex, des briques posées sur champ et des barreaux de fonte placés sur le fond de l'auge en pierre qui contient toutes ces couches filtrantes.

La hauteur verticale, comprise entre la couche de sable fin et le fond de l'auge, est de $0^m,45^c$.

Concentration. — On clarifie le liquide filtré par le repos; ensuite on le concentre dans des chaudières jusqu'à 22° Baumé, puis dans d'autres chaudières (chaudières fortes) jusqu'à 38°.

On recueille le premier dépôt formé surtout de sulfate et de carbonate de soude. Les liquides séparés sont abandonnés à la clarification. Ils donnent un deuxième dépôt contenant du chlorure, du carbonate et de l'hydrate de soude. Enfin, les liquides sont chauffés dans des chaudières hémisphériques recouvertes d'un couvercle en tôle suspendu à une poulie, dans lesquels on verse avec une cuiller du nitrate de soude (18 kg de nitrate pour 1000 kg de soude).

On chauffe jusqu'à 300° ou 360° en insufflant de l'air au fond de la chaudière. On coule ensuite la soude dans des tambours ou dans l'intervalle de 2 cylindres tournant en sens contraire et refroidis par un courant d'eau intérieur. La soude se solidifie immédiatement.

Abandonnée à l'air, elle s'hydrate et se transforme en cristaux de carbonate hydraté $CO^5Na^2 + 10H^2O$ qui est efflorescent.

Les eaux mères des sels de soude ou *eaux rouges* contiennent beaucoup de carbonate de soude et de soude caustique. On les concentre jusqu'à 39° Baumé. On laisse refroidir. On recueille les sels, riches en sulfate et carbonate. On concentre jusqu'à 46°. A 140°, l'hyposulfite se décompose en sulfure et sulfite. On ajoute de l'acide nitrique (120 kg par tonne de soude) et l'on évapore jusqu'à 58° Baumé. Après refroidissement, nouveau dépôt. Enfin, l'on concentre dans les chaudières. On a une soude contenant 70 pour 100 de soude, 5 pour 100 de carbonate, 7 de chlorure, 2 de sulfate et 15 d'eau.

Le prix de revient de 1000 kg d'hydrate NaOH à 95 pour 100 est de $335^{fr},65$. La soude pure s'obtient par l'action de l'eau sur le sodium dans une capsule d'argent refroidie extérieurement par l'eau froide. On coule ensuite cette soude dans une lingotière.

Traitement des marcs ou charrées de soude. — L'action de l'air transforme le sulfure de calcium en polysulfure et en hyposulfite. La théorie de M. Divers l'explique ainsi :

$$CaS + H^2O = Ca(SH)(OH).$$

$$2[Ca(SH)(OH)] = \underset{\text{très soluble}}{Ca(SH)^2} + \underset{\text{peu soluble}}{Ca(OH)^2}.$$

$Ca(SH)^2$ donne de l'hydrogène sulfuré, du soufre et du carbonate par l'action de l'air.

Le soufre, réagissant sur l'hydrate de calcium, donne l'hyposulfite et le pentasulfure :

$$3Ca(OH)^2 + 12S = CaS^2O^3 + 2CaS^5 + 3H^2O.$$

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Les marcs de soude ont été employés pour remplacer la chaux dans les mortiers et pour préparer par ébullition avec des lessives alcalines des polysulfures servant à la séparation en métallurgie du nickel et du cobalt ; mais rien de tout cela n'a de valeur. Voyons seulement comment on régénère le soufre des charrées.

Procédé Gossage. — On les traitait par l'acide carbonique ; il se produisait de l'hydrogène sulfuré qu'on brûlait ; on avait du gaz sulfureux utilisable pour faire de l'acide sulfurique ; mais l'acide sulfureux était trop dilué.

Procédé Schaffner. — On étend les marcs sur le sol et on les retourne souvent pendant trois semaines ; on les lessive par de l'eau froide, on oxyde le résidu par insufflation d'air ; on lessive encore.

Les premiers liquides contiennent surtout des polysulfures de calcium parce que la réaction suivante a lieu :

$$2\,CaS + O = CaO + CaS^2$$

et les seconds de l'hyposulfite :

$$CaS^2 + 3\,O = CaS^2O^3.$$

Il faut éviter que les réactions suivantes se produisent :

$$S^2O^3Ca = CaSO^3 + S \quad \text{et} \quad SO^3Ca + O = SO^4Ca$$

car $CaSO^3$ et $CaSO^4$ sont presque insolubles. Ils se forment surtout par l'élévation de la température. On mélange les liqueurs, de manière qu'elles contiennent deux molécules de soufre sous forme de polysulfure pour une molécule sous forme d'hyposulfite, dans deux réservoirs en fonte chauffés à la vapeur, puis on les traite par l'acide chlorhydrique qui donne :

$$CaS^x + 2\,HCl = CaCl^2 + H^2S + S^{x-1}$$

$$CaS^2O^3 + 2\,HCl = CaCl^2 + H^2O + S + SO^2$$

donc on a régénéré du soufre ; mais le gaz sulfureux est dirigé sur les polysulfures et donne encore du soufre car

$$2\,CaS^4 + 3\,SO^2 = 2\,CaS^2O^3 + S^7.$$

Procédé Mond. — Il est fondé sur le même principe. Les réactions ont lieu dans des cuves en bois à 60-65°. Les équations sont :

$$CaS^2O^3 + 2\,CaS^x + 6\,HCl = 3\,CaCl^2 + 3\,H^2O + (X+1)\,S^2$$

$$CaS^2O^3 + Ca(SH)^2 + 4\,HCl = 2\,CaCl^2 + 3\,H^2O + 4\,S.$$

Dans ces deux derniers procédés il faut purifier le soufre obtenu.

On le lave, on le fond sous 2 atmosphères, dans un autoclave, par la vapeur d'eau sous pression, en présence de chaux, qui élimine les acides et l'arsenic.

Procédé Schaffner et Helbig. — Il consiste à traiter les marcs par le chlorure de magnésium :

$$CaS + MgCl^2 + H^2O = CaCl^2 + MgO + H^2S.$$

On envoie ensuite un courant d'acide carbonique :

$$CaCl^2 + MgO + CO^2 = CO^3Ca + MgCl^2.$$

Cette régénération est lente, c'est pourquoi le procédé ne s'est guère développé. Enfin on a :

[C. CHABRIÉ]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

$$2\,H^2S + SO^2 \text{ (produit par la combustion de } H^2S) = 2\,H^2O + 3\,S.$$

Le chlorure de calcium, mêlé à l'eau, empêche déjà les corps de la série thionique de se former; on peut en outre les détruire par la chaleur sous pression (Parnell) ou par l'acide sulfurique à 13° Baumé, ruisselant dans une colonne où arrivent les gaz $SO^2 + H^2S$. On recueille du soufre et on concente l'acide sulfurique. On produit ainsi le dédoublement des acides thioniques en soufre, acide sulfureux et acide sulfurique.

Procédé Opl. — Ce procédé a été appliqué en France à l'usine d'Hautmont. Il est fondé sur l'équation :

$$CaS\,(+ 3 \text{ vol. d'eau}) + H^2S = Ca(SH)^2.$$

On divise la liqueur claire en deux parties; la première oxydée abandonne du soufre après traitement par l'acide chlorhydrique, la deuxième, traitée par l'acide carbonique, donne de l'hydrogène sulfuré.

Procédé Lombard. — On solubilise le phosphate tribasique de chaux par l'acide chlorhydrique. On solubilise les marcs de soude par l'hydrogène sulfuré. On mêle ces deux solutions, il se précipite du phosphate tribasique et l'hydrogène sulfuré est mis en liberté. Une moitié de ce gaz sert à solubiliser d'autres marcs de soude; l'autre moitié est brûlée et donne du gaz sulfureux qu'on utilise.

Procédé Chance et Claus. — Dans ce procédé, on commence par solubiliser les marcs de soude par l'action de l'acide carbonique en présence de l'eau qui donne d'abord le composé soluble $Ca(SH)^2$; puis un excès de gaz carbonique, réagissant sur ce sulfhydrate, amène tout le soufre sous la forme d'hydrogène sulfuré qui se dégage.

Ce gaz est alors envoyé sous la grille d'un four sur laquelle on a placé du sesquioxyde de fer. Si les proportions d'hydrogène sulfuré et d'air sont telles qu'il y ait une molécule du premier pour un atome d'oxygène contenu dans le second, tout le soufre est régénéré et il est volatilisé par la chaleur de la réaction. On le recueille dans des chambres annexées à l'appareil. Les équations, relatives à ce procédé, sont les suivantes :

$$2\,CaS + CO^2 + H^2O = CO^3Ca + Ca(SH)^2$$
$$CO^2 + Ca(SH)^2 + H^2O = CO^3Ca + 2\,H^2S$$
$$Fe^2O^3 + 3\,H^2S = Fe^2S^3 + 3\,H^2O$$
$$Fe^2S^3 + 3\,O = Fe^2O^3 + 3\,S$$

Procédé Haddock et Leith. — Il a pour but d'utiliser l'hydrogène sulfuré des charrées pour reformer du carbonate de soude en fournissant du sulfate de soude. Les équations sont :

$$SO^4Na^2 + Ca(SH)^2 + 2\,H^2O = 2\,NaSH + SO^4Ca,\,2\,H^2O$$
$$2\,NaSH + 2\,CO^2 + 2\,H^2O = 2\,CO^3NaH + 2\,H^2S$$
$$2\,CO^3NaH = CO^3Na^2 + H^2O + CO^2$$

Soude à la cryolithe. — Ce procédé se base sur la réaction :

$$Al^2F^6\,6\,NaF + 6\,CO^3Ca = AL^2O^3,\,3\,Na^2O + 6\,CaF^2 + 6\,CO^2$$

Le fluorure insoluble sert de fondant en métallurgie; il est incorporé dans le mélange pour verre, et fournit un produit très dur.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

L'aluminate donne :

$$Al^2O^3, 3Na^2O + 3CO^2 = Al^2O^3 + 3CO^3Na^2$$

Si l'aluminate est riche en aluminate et pauvre en alcali, la réaction marche bien, il ne faut pas faire arriver trop d'acide carbonique à la fois parce que le carbonate en solution concentrée se dépose à l'état de carbonate double de sodium et d'aluminium. Ce sel double se dépose presque seul si le mélange est riche en alcali et pauvre en aluminate (Ditte).

SOUDE A L'AMMONIAQUE

Les réactions sur lesquelles la production de la soude à l'ammoniaque est fondée sont exprimées par les équations suivantes :

$$NaCl + CO^3H.AzH^4 = CO^3NaH. + AzH^4Cl$$

ou

$$NaCl + AzH^3 + H^2O + CO^2 = CO^3NaH + AzH^4Cl$$

puis :

$$2CO^3NaH = CO^3Na^2 + CO^2 + H^2O$$

$$2AzH^4Cl + CaO = CaCl^2 + H^2O + 2AzH^3.$$

La chaux et l'acide carbonique sont fournis par la calcination du calcaire. Mais, si la température s'élève trop, la réaction inverse a lieu :

$$CO^3NaH + AzH^4Cl = NaCl + CO^3.H.AzH^4.$$

Il faut pouvoir se procurer le chlorure de sodium à bon marché, régénérer l'ammoniaque sans trop de pertes et bien régler les conditions de température.

C'est Solvay qui a amené ce procédé à un état de perfectionnement tel que la soude à l'ammoniaque a presque complètement remplacé la soude Leblanc. Cette fabrication a été l'objet d'un grand nombre de brevets. La réaction principale a été signalée pour la première fois par Fresnel [1] en 1808, qui, d'après Solvay, fut éloigné d'en rechercher l'application par Darcet, Vauquelin et Thénard. En 1822, Vogel énonce à son tour le principe de la réaction qui n'a reçu sa première application industrielle que sous l'impulsion de Dyar et Hemming (brevet du 30 juin 1838).

Je ne fais que signaler les essais faits par Muspratt, Canning (1840), Waterton, Grimes (1852), Gossage (1854), Bowker, Deacon, Turck (brevets français de 1854 et 1855) auxquels il faut ajouter les applications réalisées en 1855 à Puteaux par Schlœssing et Rolland, puis en 1858 par Heeren, en 1863 par Margueritte, et en 1864 par Barreswil (brevet du 11 octobre) ; enfin le nouveau procédé Schlœssing (mai 1878). Je décrirai surtout le procédé Solvay, le seul qui ait pleinement réussi dans l'industrie.

Le brevet d'Ernest Solvay (n° 60 920, 19 novembre 1863) fut immédiatement appliqué avec succès dans la fabrique de Saint-Josse-ten-Node, près de Bruxelles, installée par lui avec son frère Alfred Solvay.

Deux ans après, il fondait à Couillet, près Charleroi, une grande usine,

[1] Œuvres complètes de A. Fresnel publiées par De Sénarmont, Verdet, et L. Fresnel, 2, 810, 813, 815, 816 ; et *Revue générale de Chimie pure et appliquée*. 6-284-1903.

[G. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

et, en 1873, il en créait une troisième à Varangeville-Dombasle. Ses collaborateurs furent son frère et M. Hanrèz. Tous tinrent secrets les procédés de fabrication. On n'en connaît que les nombreux brevets (au moins 7).

Pour faire la soude à l'ammoniaque il faut :

1° *Préparer une solution saturée de sel marin.* On charge du sel dans des caisses à double fond percé de trous et recouvert d'une toile. On envoie de l'eau dans ces caisses et l'on soutire l'eau qui se trouve entre le fond et le double fond et qui par conséquent a dû traverser la couche de sel.

C'est la saumure préparée avec le sel solide. On peut aussi l'obtenir en partant de l'eau salée telle qu'elle sort des trous de sonde des salines à la condition toutefois d'éliminer les sels magnésiens par la chaux, car le carbonate d'ammoniaque ne précipiterait pas les composés du magnésium assez complètement.

On a ainsi la saumure vierge.

2° *Transformer la saumure vierge en saumure ammoniacale.*

S'il s'agit de la saumure préparée par le sel solide, elle est envoyée dans une caisse divisée en deux compartiments par une cloison qui n'arrive pas tout à fait jusqu'au fond, de telle sorte que la saumure qui arrive dans le premier compartiment puisse pénétrer par la partie inférieure dans le second. Dans le second, elle rencontre de l'ammoniaque qui arrive par un faux-fond percé de trous. Comme la saumure ammoniacale, qui prend naissance, est plus légère que l'eau salée, elle s'élève dans le second compartiment et sort par un trou ménagé à la partie supérieure. De là elle se rend dans une sorte de réservoir où elle est refroidie par un serpentin dans lequel circule de l'eau froide. C'était la disposition adoptée en 1863 par Solvay. Il faut ajouter qu'afin d'éviter la précipitation d'une certaine quantité du sel marin sous l'influence de l'ammoniaque, il est nécessaire de faire arriver dans le compartiment à ammoniaque un mince filet d'eau qui dilue la solution et maintient le chlorure de sodium en solution.

Si l'on veut préparer la saumure ammoniacale en partant de la solution salée venant de l'eau salée purifiée par la chaux, il faut lui ajouter du sel solide parce que la purification a rendu le liquide apte à dissoudre une nouvelle quantité de chlorure de sodium.

Il est nécessaire d'ajouter le carbonate d'ammoniaque pour précipiter les sels de chaux. On préfère faire passer de l'acide carbonique dans la saumure saturée d'ammoniac, mais il faut avoir alors grand soin de ne pas introduire plus d'une molécule de gaz carbonique pour une molécule d'ammoniac et de refroidir la solution dont la température s'élève beaucoup à cause de l'absorption de l'ammoniac.

L'appareil de Solvay est représenté par la figure 4. La saumure est contenue dans des vases R R′ en communication avec le vase A dans lequel le gaz pénètre par le tube G terminé, à sa partie inférieure, par

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

une sorte de pomme d'arrosoir F. Le sel solide, qui doit être ajouté, est jeté par le tube m. Lorsque la saumure est saturée de gaz ammoniac, on la chasse, par pression, des récipients R R′ (où elle subit une agitation constante à l'aide des agitateurs W) afin de l'envoyer dans le décanteur D où elle laisse déposer les substances précipitées. De là elle

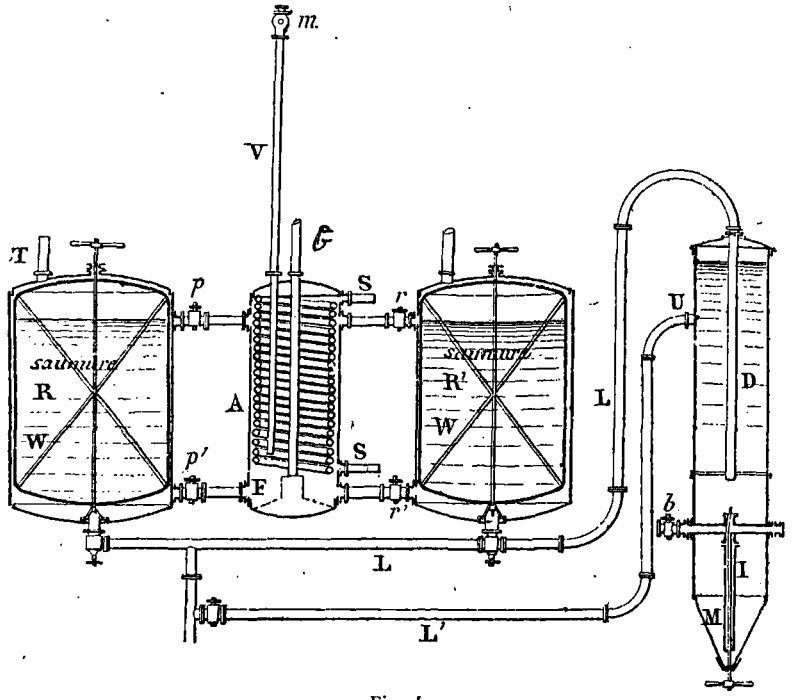


Fig. 4.

est transmise par le conduit U à un filtre formé d'une étoffe de feutre maintenue par une tôle perforée, puis elle est refroidie et elle est bonne à être traitée.

3° *Faire réagir l'acide carbonique sur la saumure ammoniacale.* L'acide carbonique provient de fours à chaux de grandes dimensions qui donnent des gaz plus riches et de composition plus régulière.

L'acide carbonique arrive sous le faux-fond d'un grand cylindre en tôle ou en fonte par la tubulure d (fig. 5) et traverse, de bas en haut, tout le liquide contenu dans l'appareil qui a de 12 à 24 mètres de hauteur et 2 mètres de diamètre. Le liquide est la saumure ammoniacale préparée comme il a été dit; elle est amenée par un conduit N qui débouche environ au milieu de la hauteur du cylindre.

Dans ces conditions, l'acide carbonique, arrivant en abondance, forme rapidement du bicarbonate de soude fort peu soluble dans les solutions ammoniacales. Ce sel se dépose sur les plateaux perforés *b* placés dans

[C. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

toute la hauteur du cylindre. Il est rare que le dépôt du bicarbonate soit tel qu'il obstrue absolument tous les trous d'un plateau et les cannelures de sa périphérie. Cependant, si cela se produit et que les mouvements limités qu'on peut imprimer de l'extérieur aux plateaux ne suffisent pas à rompre la croûte du sel qui recouvre le plateau, on n'a pas autre chose à faire que de vider l'absorbeur et de dissoudre le bicarbonate en envoyant des jets de vapeur d'eau dans l'appareil.

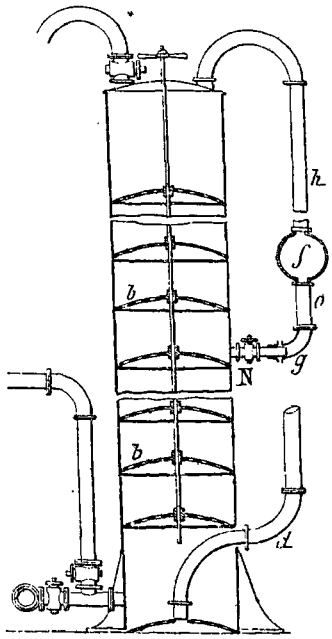


Fig. 5.

Avec les absorbeurs de 15 mètres de hauteur, il faut donner au gaz carbonique 1,75 atmosphère de pression. Il y a certainement de l'ammoniac entraîné par le gaz carbonique en excès qui s'échappe par le conduit d'issue qu'il rencontre à la partie supérieure de la colonne, mais nous ne savons pas comment il est récupéré. Sorel pense qu'il est fixé par de l'eau salée circulant dans une tour de condensation que les produits volatils sortant de l'absorbeur seraient forcés de traverser. Lorsque le liquide de l'absor-

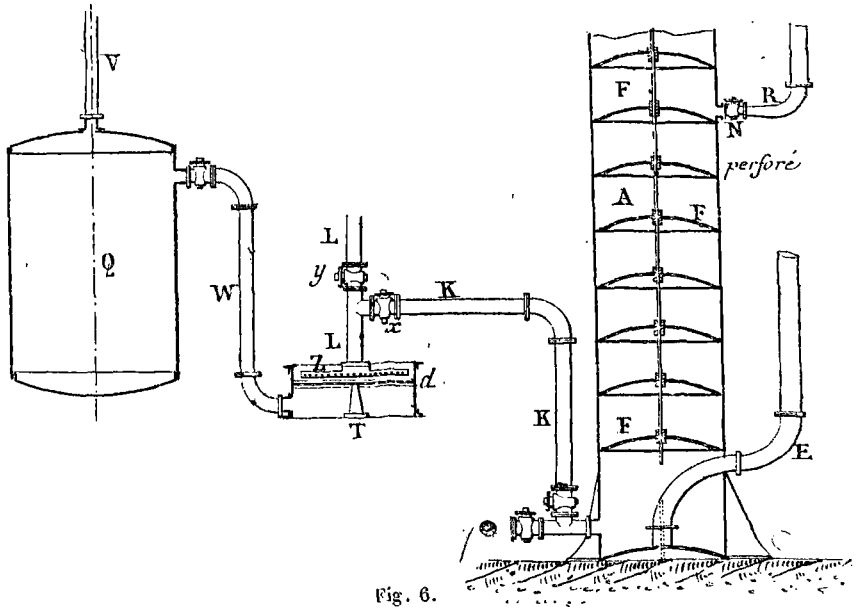


Fig. 6.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

beur est saturé de gaz carbonique, il est soutiré au moyen d'un conduit à robinet placé au fond du cylindre. Cette vidange se fait d'une manière intermittente.

Solvay a augmenté le rendement des opérations, en ajoutant du chlorure de sodium dans l'absorbeur à mesure que le liquide perd les éléments de ce sel lorsque le bicarbonate se dépose. Cette addition présente l'inconvénient de provoquer la précipitation d'une petite quantité de chlorhydrate d'ammoniaque qui s'ajoute au bicarbonate solide.

Comme ce chlorhydrate est notablement plus soluble à chaud qu'à froid et que le bicarbonate de soude ne présente pas cette propriété, il était indiqué de réchauffer légèrement le liquide chargé du précipité tel qu'il sort de l'absorbeur ou d'arroser le dépôt mixte de bicarbonate de soude et de chlorhydrate d'ammoniaque sur le filtre.

On a prétendu qu'on pouvait éviter le dépôt de chlorhydrate d'ammoniaque en s'arrangeant de manière que la température ne descende pas au-dessous de $+10^0$ dans l'absorbeur. D'un autre côté, il est important qu'elle ne dépasse pas $+40^0$, résultat qu'on obtient en faisant ruisseler de l'eau froide sur la surface externe des absorbeurs.

Le procédé, employé par Solvay pour filtrer le bicarbonate, consistait d'abord dans l'emploi d'essoreuses, puis dans un tambour fermé (fig. 6, 7 et 8) contenant, en son milieu, une surface filtrante au-dessous de laquelle on faisait le vide. C'est la disposition employée à Northwich

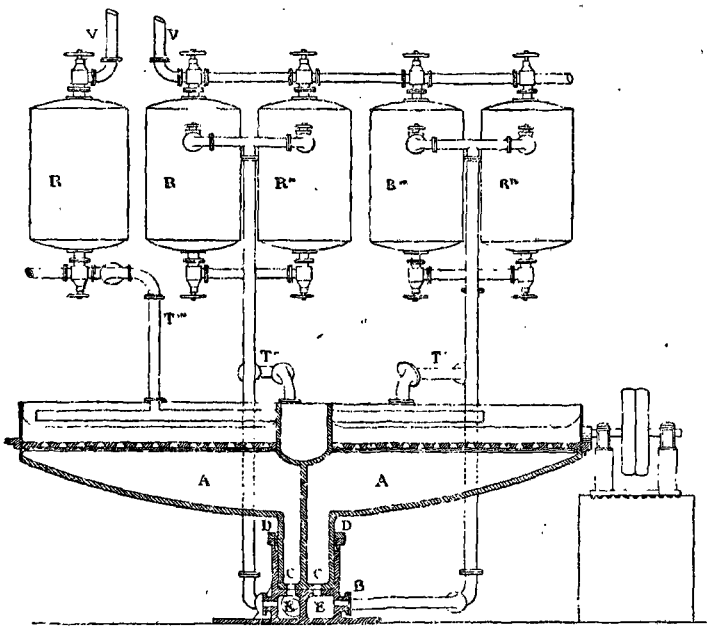


Fig. 7.

[C. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

dans l'usine de Mond. On lave en introduisant de l'eau à la place du liquide à filtrer lorsque la couche du bicarbonate est suffisante. On chasse l'excès d'eau en aspirant de l'air à travers le précipité.

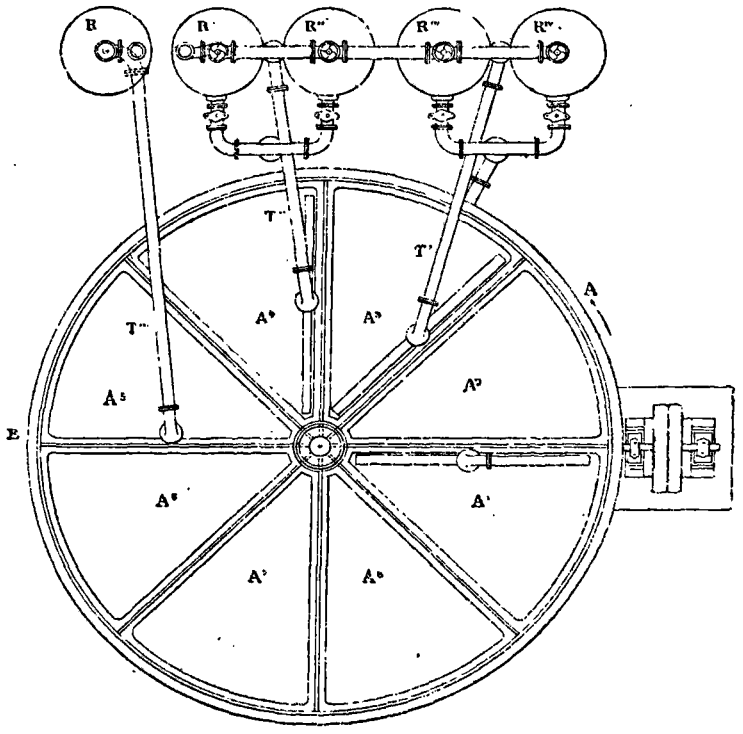


Fig. 8.

Si l'on ne veut pas avoir un bicarbonate d'un degré de pureté trop élevé, on le lave avec de l'eau salée au lieu d'eau pure.

On filtre aussi avec des toiles placées sur des doubles fonds percés ou bien à travers des couches de pierres calcaires maintenues entre deux fonds percés.

4° *Transformer le bicarbonate en carbonate neutre.*

On peut avoir intérêt d'abord à sécher simplement le bicarbonate pour le vendre tel quel. Dans ce cas, Solvay le fait tomber en poudre fine dans une sorte de cheminée verticale traversée par de l'air chaud dont la température ne doit cependant pas dépasser 45°.

Si l'on veut, ce qui est le cas général, dissocier le bicarbonate de soude en gaz carbonique et sel neutre, on peut employer un cylindre torréfacteur incliné qui a été breveté par Solvay. Cet appareil se compose d'un cylindre en fonte garni intérieurement de briques, traversé par les gaz d'un foyer, et tournant autour de son axe légèrement incliné sur

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

l'horizontale de manière que l'endroit où pénètrent les gaz du foyer et celui voisin où tombe le bicarbonate de soude soient à l'extrémité la plus élevée de l'axe du cylindre. Le carbonate produit et les gaz chauds sortants passent alors dans une chambre où le sel est recueilli. Il semble qu'à l'usine de Varangéville, le torréfacteur employé est celui représenté par la figure 9. Il est formé d'une sorte de capsule en fonte dans laquelle un agitateur renouvelle sans cesse les surfaces du sel introduit. La capsule est chauffée directement par un foyer.

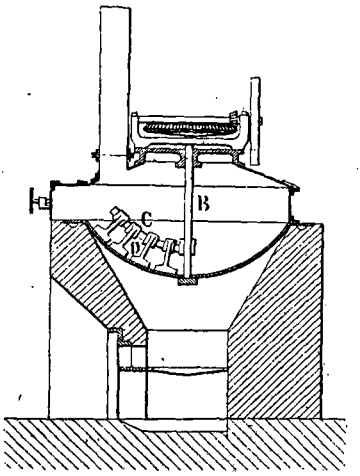


Fig. 9.

Le gaz carbonique dégagé est envoyé aux appareils absorbeurs décrits (*fig.* 5).

5° *Régénérer l'ammoniac.*

On peut régénérer l'ammoniac en ajoutant automatiquement de la chaux éteinte au liquide contenant le chlorhydrate d'ammoniaque chauffé légèrement.

L'ammoniac se refroidit en passant dans une enveloppe entourée d'eau froide et va rejoindre l'appareil (dissolveur) destiné à la préparation de la saumure ammoniacale.

Jules Boulouvard, de Marseille, a breveté toute une série d'appareils pour la fabrication de la soude à l'ammoniaque qui a été établie à l'usine de Sorgues (Vaucluse), produisant plus de 10 tonnes de carbonate par jour.

Les perfectionnements ne portent pas sur la partie chimique mais uniquement sur la partie mécanique.

L'ammoniaque pure ou partiellement carbonatée est envoyée dans une colonne contenant du sel marin solide qu'elle dissout, et le liquide produit cheмine en descendant au travers d'une masse de sel marin qui le filtre, de sorte que la saumure ammoniacale, ainsi préparée et refroidie par le fait même de la dissolution, sort de l'appareil pour aller à la carbonatation. Il faut que la solution d'ammoniaque employée soit au titre de 900 grammes d'ammoniac (AzH^3) au litre.

La carbonatation se fait dans une série de cylindres horizontaux contenant des roues verticales munies d'augets qui agitent le liquide par leur rotation lente et continue.

L'acide carbonique circule d'une baratte à la suivante en sens inverse de la saumure ammoniacale. Ce gaz provient, pour une part, de la décomposition par la chaleur du bicarbonate de soude et, pour une autre, de celle du calcaire dans un four à chaux ordinaire. Boulouvard avait imaginé d'abord un four (brevet du 5 mars 1872) spécial pour cette dernière

[C. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

opération, mais ce modèle a été abandonné par lui. La filtration du bicarbonate est pratiquée dans des filtres-presses d'un modèle particulier.

D'après Jurisch (Zeit. f. angew. chem. 749-1897), on a pu préparer 100 kg. de soude en employant 162 kg. de sel marin à 94 pour 100, soit 153 kg. de chlorure de sodium pur. Ces chiffres ont paru trop faibles à Lunge; mais ils proviennent de Aimé Gardair qui les a communiqués à Jurisch. Ils sont relatifs au procédé Mallet-Boulouvard et portent sur la période 1882-1883.

Les eaux résiduelles de cette fabrication renferment du chlorure de calcium.

L'usine de Sulzuflen, d'après Schreib (Wagner, Fischer et Gautier 1-671-1901), les traite par l'acide sulfurique ou du sulfate acide de soude. Il se précipite du sulfate de chaux qu'on utilise pour enduire le carton des boîtes d'une fabrique d'amidon de riz. La solution d'acide chlorhydrique restant sert à neutraliser les lessives alcalines pour la précipitation du gluten de riz. La soude à l'ammoniaque revient à 7fr,25 environ les 100 kg. et son prix de vente est 11 francs.

Sa production a subi la marche rapidement ascendante que montre le tableau suivant :

Années.	Quantités de soude à l'ammoniaque fabriquées par an :
1864-1868	300 tonnes.
1869-1873	2 600 —
1874-1878	40 000 —
1879-1883	136 000 —
1884-1888	365 000 —
1889-1893	633 000 —
1894-1898	985 000 —
1902	1 610 000 —

tandis que la soude préparée par le procédé Leblanc passait pendant ce temps de 374 000 tonnes à 130 000 tonnes.

FABRICATION DE LA SOUDE ET DU CHLORE ÉLECTROLYTIQUES

Si l'on électrolyse une solution de chlorure de sodium dans l'eau, on produit au pôle négatif du sodium qui, en présence de l'eau, donne de l'hydrogène et une solution de soude. Au pôle positif, il se dégage du chlore. On voit que, par ce procédé, on fabrique de la soude aussi facilement que par le procédé à l'ammoniaque et aussi du chlore, comme dans le procédé Leblanc. Mais, la difficulté réside dans la nécessité d'éviter que le liquide ne devienne alcalin au voisinage de l'anode parce que le chlore réagirait sur la solution pour donner des composés oxygénés du chlore.

On a séparé le liquide qui entoure l'anode de celui qui entoure la cathode au moyen de diaphragmes poreux qui divisent le bain en deux cellules positive et négative. Seulement, l'alcali de la cellule négative altérait la substance à base silicatée qui constituait le diaphragme qui avait

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

encore un autre inconvénient, celui d'opposer une certaine résistance au courant. On a alors pensé à supprimer le diaphragme en faisant la transformation du sodium en soude dans un appareil autre que le bac à électrolyse. Nous allons examiner quelques types principaux construits pour l'un ou l'autre de ces deux procédés.

Dans le brevet Spilker Loewe et Knöfler, on a décrit un diaphragme, formé d'un papier parchemin, qui servait de soutien à un dépôt d'oxychlorure de magnésium. Ce dernier se formait pendant l'électrolyse à cause du chlorure de magnésium que l'on versait dans le compartiment de l'anode en quantité telle que l'épaisseur de l'oxychlorure déposé soit de 7 à 8 millimètres.

L'appareil de Greenwood consiste en une série de cylindres de tôle constituant chacun un bac d'électrolyse. La surface interne de ce cylindre constitue la cathode. L'anode est formée par une électrode en charbon et occupe le centre du cylindre. Le diaphragme est un cylindre de plus petit rayon que le premier et qui lui est concentrique. Il entoure donc l'anode. Il est formé de la superposition d'auges biseautées circulaires, de substances solides silicatées remplies de fibre d'amiante ou autre masse poreuse analogue. Des tubes amènent l'électrolyte dans chacune des cellules ainsi formées. Les anodes en charbon sont détruites après un à deux mois d'usage.

Je ne ferai que citer, sans le décrire, le procédé Lambert dans lequel l'électrolyse se fait dans une série de cellules plates placées à la suite les unes des autres et constituées, à la manière des filtres-presses, par des cadres serrés les uns contre les autres. Les cadres sont positifs d'un côté, négatifs sur leur autre face. Le liquide circule d'une extrémité de l'appareil à l'autre, le chlore se dégage par des canaux ménagés à la partie supérieure des cadres. C'est une modification de l'appareil déjà ancien (1892) de Knöfler et Gebauer construit surtout en vue de la fabrication des hypochlorites.

L'appareil Outhenin-Chalandre fils et Cie est parmi les appareils à diaphragmes celui qui a peut-être donné les meilleurs résultats. Le compartiment de l'anode est formé d'une caisse-étanche, traversée de part en part par des tubes poreux formant diaphragmes. Ces tubes, légèrement inclinés sur l'horizontale, sont ouverts à leur extrémité basse et fermés à l'extrémité plus élevée par un système laissant cependant passer le gaz hydrogène qui se forme à l'intérieur du tube qui contient le liquide cathodique.

Les anodes sont en platine ou en charbon et réunies par une tête en plomb au-dessus de laquelle se trouve un conduit laissant passer le chlore. La cellule négative est un bac qui contient tout l'appareil : le compartiment positif, constitué ainsi qu'il vient d'être dit, l'électrolyte, qui pénètre par l'extrémité basse des tubes-diaphragmes, et la cathode constituée par un peigne métallique en tôle dont les dents s'engagent dans les tubes-diaphragmes. Un tuyau de vidange, placé au fond du compartiment négatif, permet de recueillir la solution alcaline.

[G. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Gall et de Montlaur ont imaginé une disposition qui rappelle la précédente; seulement, la caisse qui servait de cellule négative est celle qui était employée comme cellule positive dans le procédé Outhenin-Chalandre et la cellule positive est constituée par l'intérieur des tubes diaphragmes qui reçoivent, par une extrémité, l'électrolyte et qui laisse se dégager par une autre tubulure le chlore. Les anodes pénètrent par des gros bouchons de caoutchouc dans les tubes. Les cathodes sont en tôle.

L'avantage de cet appareil est de pouvoir être chauffé à une tempéra-

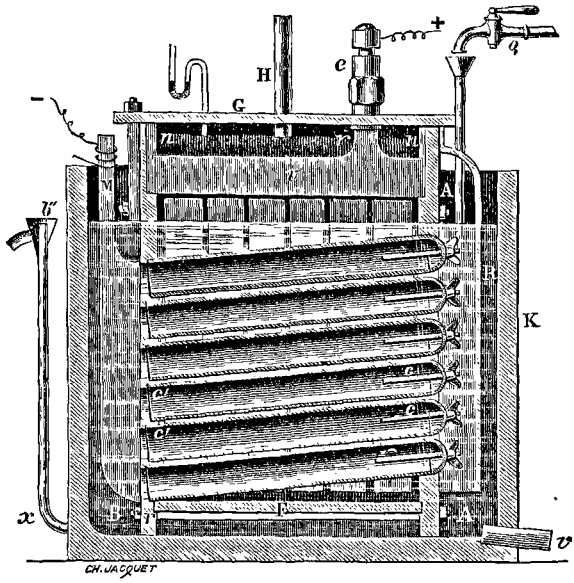


Fig 10.

ture déterminée. On n'a, pour cela, qu'à chauffer la cuve négative qui est traversée par les tubes-diaphragmes et qui contient l'électrolyte et les cathodes. On peut aussi produire le dégagement sous la pression du chlore qui prend naissance dans les tubes, dans les limites d'étanchéité de la substance de ces tubes.

Cette disposition est plutôt destinée à l'électrolyse de l'acide chlorhydrique, pour obtenir le chlore, qu'à celle du chlorure de sodium.

Dans ces procédés, la soude formée reste mêlée à l'électrolyte, et cela présente l'inconvénient de permettre d'autres réactions possibles entre les corps mis en présence. Ces réactions tendent d'abord à la formation de la soude et du chlore libre; c'est le résultat désiré. Elles peuvent aussi produire de l'oxygène et de l'hydrogène par électrolyse de la soude elle-même; de l'hypochlorite et du chlorate de sodium; de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'acide hypochloreux et de la soude par électrolyse de l'hy-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

pochlorite et du chlorure par réduction de l'hypochlorite diffusé à la cathode et du chlorate.

Pour éviter ces réactions secondaires, on a proposé (Kellner) de carbonater la soude à mesure qu'elle se produit, mais ceci présente l'inconvé-

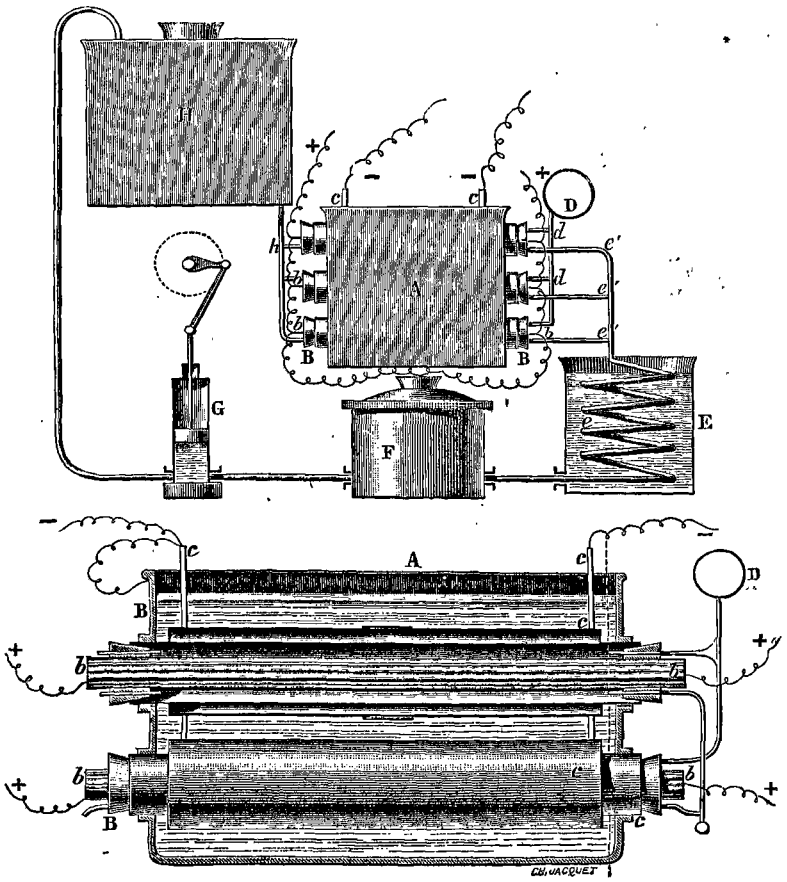


Fig 5.

nient d'obtenir du bicarbonate qui n'a pas la valeur marchande de l'alcali caustique. Atkins et Applegarth, et puis Hermite et Dubosc, ont imaginé des appareils dans lesquels la cathode est constituée par une couche de mercure qui entraîne le sodium, produit au pôle négatif, sous la forme d'amalgame, qui est ensuite traité par l'eau en dehors de l'appareil à électrolyse.

Dans la disposition de Hermite et Dubosc, la cathode est en cuivre; elle affecte la forme d'un V renversé sur lequel coule continuellement du mercure. Ce mercure arrive ainsi dans des sortes de récipients à la surface

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

desquels se trouve une couche de sulfure de carbone, afin que la solution aqueuse n'ait pas le contact du mercure. De cette manière, l'amalgame qui se produit à la surface du mercure, lorsque le courant passe dans le liquide contenu dans le bac, n'est pas décomposé par l'eau.

L'amalgame est retiré automatiquement par un niveau qui le fait s'écouler au fur et à mesure de sa production dans un vase voisin rempli d'eau. Le mercure, qui a été versé en excès sur la cathode, s'écoule par le fond de l'appareil et va se rassembler dans un réservoir d'où il est

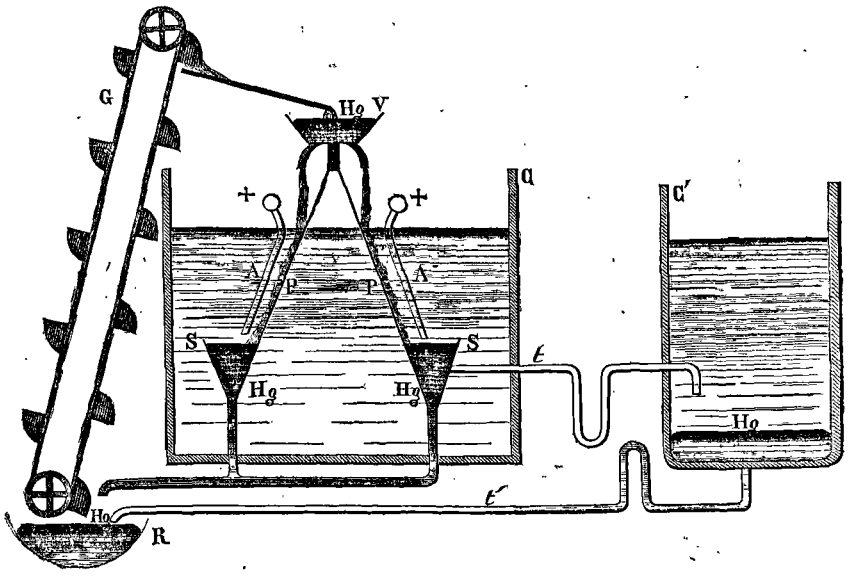


Fig. 6.

remonté à l'aide d'une chaîne à godets à la partie supérieure de l'appareil, d'où il retombe sur la cathode et ainsi de suite indéfiniment.

Le mercure, qui a été employé à la formation de l'amalgame, est récupéré dans la caisse dans laquelle cet amalgame est décomposé par l'eau; puis, il est renvoyé au réservoir où le mercure est puisé pour rentrer dans la circulation.

Le procédé Castner est fondé sur le même principe, mais la disposition est très différente. L'appareil consiste en une auge très allongée (1^m,82 de long sur 0^m,91 de large et 0^m,15 de profondeur) qui oscille autour d'un axe horizontal parallèle à sa plus petite dimension. Cette auge est divisée en trois compartiments par deux cloisons qui laissent un espace de quelques millimètres entre leur partie inférieure et le fond du bac.

Une couche de mercure de 3^{mm},5 à 4 millimètres d'épaisseur est étendue dans le bac et elle passe d'un compartiment à l'autre lorsque l'appareil oscille.

Le mercure constitue la cathode; des charbons plongeant dans les

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

compartiments des extrémités forment les anodes. On verse, dans ces deux compartiments, une solution saturée de sel marin, et, dans celui du centre, une solution de soude caustique.

Le chlore se dégage aux deux extrémités, et l'amalgame, à peine formé dans les compartiments extrêmes, est amené par l'oscillation dans celui du centre où il est immédiatement transformé en soude qui se dissout et en mercure qui repasse dans le compartiment voisin.

Avec les dimensions énumérées, on électrolyse 26 kg de chlorure de sodium par 24 heures.

L'anode ne s'use presque pas à cause de la non formation d'hypochlorite.

Höpfner a proposé de construire les anodes en ferrosilicium, au lieu de charbon ou de platine. Il est bien difficile, à l'heure actuelle, étant donné le mystère dont s'entourent les industriels qui pratiquent l'électro-chimie, de parler des avantages réalisés par ces procédés.

Cependant, au point de vue économique, il est facile de reconnaître que les deux productions ne se font pas équilibre et que pour une grande fabrication de la soude il sera difficile de se débarrasser du chlore. En un mot la consommation des hypochlorites est beaucoup plus faible que celle de la soude.

FABRICATION DU CHLORATE ET DE L'HYPOCHLORITE DE SODIUM

Un premier procédé de préparation du chlorate de sodium consiste à décomposer le chlorate de potassium par l'acide fluosilicique. Il se forme du fluosilicate de potassium insoluble et de l'acide chlorique qu'on décante et que l'on sature par la soude.

Le fluosilicate de potassium est décomposé par l'acide sulfurique qui donne de l'acide fluosilicique qui rentre dans la fabrication.

Le chlorate de sodium sert presque uniquement dans l'impression en noir d'aniline. A Salindres, on prépare le chlorate de sodium directement du chlorate de chaux sans passer par le sel de potassium. On ne fait pas la double décomposition avec du carbonate de soude, parce que les séparations par lavages ne se font pas assez facilement et qu'il faut trop de carbonate de soude. On emploie le sulfate de soude en solution; c'est le procédé Péchiney et Cie. Voici la marche adoptée. On prend la solution contenant le chlorure et le chlorate de calcium et on la concentre. On sépare le chlorure dont les cristaux forment une masse qui surnage l'eau mère jusqu'à réduire la solution des 7/8. A la fin, on ajoute de la chaux, dans la proportion de 3 molécules de CaO pour une de $CaCl^2$ afin de précipiter le chlorure en solution à l'état d'oxychlorure. Le liquide est alors traité par le sulfate de soude en solution. Il se précipite du sulfate de chaux et il reste en solution du chlorate et un peu de chlorure de sodium. On termine par une petite addition de carbonate de soude.

La solubilité du chlorate étant plus grande à chaud qu'à froid et celle du chlorure de sodium variant peu avec la température et étant toujours inférieure à celle du chlorate, on concentre à chaud et on recueille le

[C. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

chlorure de sodium. A la fin, le chlorate cristallise et est retiré à son tour. On peut aussi préparer le chlorate de sodium par électrolyse comme le chlorate de potassium.

Hermite s'est proposé, non pas de préparer et de recueillir l'hypochlorite de soude, mais d'électrolyser une solution de chlorure pour l'enrichir en hypochlorite, de se servir de la solution, ainsi transformée, pour le blanchiment, puis de reélectrolyser la solution qui a servi au blanchiment en perdant son oxygène pour le lui rendre et la mettre en état de servir indéfiniment au blanchiment.

Les cuves sont en fonte galvanisée; les cathodes sont des disques de zinc montés sur deux arbres parallèles. Les anodes sont formées par des cadres en ébonite, soutenant une toile de platine.

L'électrolyte est une solution de chlorure de sodium contenant un peu de chlorure de magnésium; ou bien, simplement, de l'eau de mer.

Ce procédé a été proposé pour la désinfection des villes et des maisons en électrolysant l'eau de mer qui devient alors une eau riche en hypochlorite et, par conséquent, utilisable. Les essais, poursuivis au Havre, n'ont pas paru excellents.

C. CHABRIÉ,
Chargé de Cours à l'Université de Paris.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

LITHIUM Li = 7,03

État naturel. — Le lithium fut d'abord signalé dans la pétalite d'Uto ([1 et 2]), puis dans le triphane ([1]) de même provenance. Ces deux minéraux sont des silicates alumineux lithinifères pouvant se rattacher au genre feldspathoïde. Le lithium fut trouvé encore à la même époque dans la tourmaline verte ou lépidolithe cristallisée ([1]). Il se rencontre, en outre, comme élément constituant, dans un assez grand nombre de minéraux. Nous avons résumé, dans le tableau de la page 454, les données analytiques concernant la plupart d'entre eux. Ces indications ont été puisées dans le traité de minéralogie de Dana.

Le lithium existe, en outre, en petite quantité dans beaucoup d'espèces minérales très différentes : leucite ([3]), margarite ([4]), lépidomélane ([5]), anorthite ([6]), entastite ([7]), richterite ([8]), biotite ([9 à 11]), muscovite ([12 à 14]), durangite ([15]), psilomélane ([16]), phénacite ([17]), heulandiite ([18]), beryl ([19]), épidote ([20]), fillowite ([21 et 22]), orthose ([23 – 25]), cryolithe ([26]), calcaires ([26]), pinite ([25]), phlogopite ([25]), scapolite ([27]), basaltes ([28]), météorites ([29]), salpêtres naturels ([30]), etc., etc. Dieulafait ([31]) a pu le caractériser dans 159 espèces minérales. Truchot ([32]) l'a signalé dans le sol de la Limagne, et de Luca dans les terres et les eaux de Pouzzoles ([33]). Le lithium se rencontre aussi dans l'eau de mer ([31 et 34 à 37]) et dans de nombreuses eaux minérales ([31 et 38 à 49]). Le lithium est donc très répandu dans le règne mi-

([1]) Arfwedson. Afhandlingar Kemi, Fysik och mineralogie. Stockholm **6**-1818 et An. Ch. Ph. (2)-**7**-197-284 et 315-1818 et **10**-82-1819. — ([2]) Vauquelin. An. Ch. Ph. (2)-**7**-284-1817. — ([3]) Pisani. C. R. **58**-714-1864. — ([4]) Smith. Am. J. Sc. **42**-90-1866. — ([5]) Cooke. Am. J. Sc. **43**-222-1867. — ([6]) Pisani. Recherches sur les propriétés optiques *des cristaux* naturels et artificiels. Paris. 1867. — ([7]) Maskelyne. Ph. T. Roy. Soc. **160**-204-1870. — ([8]) Engström. Geolog. Forening. Förh. Stockholm. **2**-470-1875. — ([9]) Hawes. Am. J. Sc. **11**-451-1876. — ([10]) Hamberg. Geolog. Forening. Stockholm. *Förh.* **12**-567-1890. — ([11]) Heddle. Min. Mag. **3**-72-1879. — ([12]) Frenzel. J. prakt. Chem. (2)-**2**-203-1870. — ([13]) Scharizer. Z. Kryst. **13**-459-1888. — ([14]) Riggs. Am. J. Sc. **32**-356-1886. — ([15]) Hawes. Am. J. Sc. **11**-464-1876. — ([16]) Laspeyres. J. prakt. Ch. **13**-1-215-1876. — ([17]) Penfield et Sperry. Am. J. Sc. **36**-320-1888. — ([18]) Jannasch. Ber. Chem. Gesell. **20**-546-1887. — ([19]) Penfield et Harper. Am. J. Sc. **32**-110-1886. — ([20]) Heddle. Min. Mag. **5**-15-1882. — ([21]) Wells. Am. J. Sc. **39**-215-1890. — ([22]) Penfield. Am. J. Sc. **17**-363-1879. — ([23]) Kirchoff et Bunsen. An. Ph. Chem. Pogg. 110-161-1860 et An. Ch. Ph. (3)-**62**-452-1861. — ([25]) Jenzsch. An. Ph. Chem. Pogg. **95**-304-1855. — ([26]) Grandeau. An. Ch. Ph. (3)-**67**-158-1863. — ([27]) Scheerer. Lothrohrbuch Braunschweig. 77-1857. — ([28]) Engelbach. An. Pharm. Ch. Liebig. **135**-126-1865. — ([29]) Bunsen. An. Chem. Pharm. Lieb. **120**-253-1861. — ([30]) Dieulafait. C. R. **98**-1545-1884. — ([31]) Dieulafait. J. Pharm. Ch. (4)-**30**-45-1879. — ([32]) Truchot. C. R. **78**-1022-1874. — ([33]) S. de Luca. C. R. **87**-174-1878. — ([34]) S. de Luca. J. Pharm. Ch. (5)-**2**-64-1880. — ([35]) Dieulafait. C. R. **88**-656-1879. — ([36]) Marchand. C. R. **88**-1084-1879. — ([37]) Dieulafait. C. R. **94**-1352-1882. — ([38]) Berzélius. An. Ph. Chem. Pogg. **4**-245-1825. — ([39]) Yorke. J. Pharm. Ch. (4)-**17**-88-1873. — ([40]) Mallet. J. Pharm. Ch. (5)-**6**-196-1882. — ([41]) Riche. B. Soc. ch. (2)-**33**-452-1880. — ([41 a]) Willm. B. Soc

[*P. LEBEAU.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

NOM DU MINÉRAL	SiO^2 %	P^2O^5 %	Al^2O^3 %	Li^2O %	Na^2O %	K^2O %	FeO %	MnO %	F %	H^2O %	AUTRES SUBSTANCES
Pétalite . . .	77,27 à 77,97	»	16,24 à 17,08	2,62 à 4,22	0,51 à 2,59	0 à 0,43	»	»	»	»	»
Triphane . .	61,86 à 65,53	»	23,43 à 29,14	4,49 à 7,62	0 à 1,54	0 à 1,45	0 à 2,73	0 à 1,04	»	»	CaO : 0 à 0,97 ; MgO : 0 à 2,02 Cr^2O^3 : 0 à 0,18
Encryphite. .	48,13	»	40,50	10,90	»	0,47	»	»	»	»	»
Lépidolithe . .	48,80 à 51,52	»	21,47 à 28,80	3,87 à 5,88	0 à 2,17	10,70 à 13,85	0 à 0,84	0 à 5,36	»	0,66 à 2,36	F^2O^3 : 0 à 0,87, quelquefois Co et Rb.
Zinnwaldite .	45,87 à 52,17	»	16,22 à 22,50	3,28 à 4,99	0 à 0,89	10,46 à 13,15	5,90 à 11,61	0,06 à 1,89	6,78 à 7,94	0,91 à 1,46	Fe^2O^3 : 1,41 à 4,11
Polylithionite	58,93 à 59,25	»	12,57 à 12,83	9,04 à 9,07	7,63	5,37	9,93	»	7,52	4,99	Fe^2O^3 : 1,11.
Protolithionite . . .	57,83 à 59,04	»	25,56 à 24,35	1,73 à 3,39	0,71 à 2,24	8,51 à 10,03	11,78 à 12,42	0,27	4,28	1,25 à 3,25	CaO : 0,20 à 0,78. MgO : 0,44 à 0,79 Fe^2O^3 : 6,10 à 7,59 TiO^2 : 0.30 à 0,57 SnO^2 : 0,20
Triphylite et lithiophylite	»	45,18 à 45,22	»	8,15 à 9,56	0,14 à 0,44	0 à 0,32	4,02 à 36,21	8,96 à 40,86	»	0,17 à 1,47	CaO : 0 à 0,94. MgO : 0 à 0,85.
Amblygonite.	»	47,09 à 48,80	33,22 à 34,26	7,92 à 9,82	0,19 à 3,48	»	»	»	1,75 à 11,26	1,75 à 6,61	»

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

néral, où sa diffusion est comparable à celle des autres métaux alcalins. Il peut, d'ailleurs, comme ces derniers, être absorbé sous des formes variées par beaucoup de végétaux, et passer ensuite dans les tissus et sécrétions des animaux ([23 — 26 — 50 à 56]). Lockyer a constaté l'existence du lithium dans l'atmosphère du soleil ([56 a]).

Historique. — Le lithium fut découvert dans la pétalite d'Uto, par Arfwedson ([1]) qui travaillait alors dans le laboratoire de Berzélius. Son nom lui fut donné par ce savant qui voulut rappeler son origine minérale, et le nomma lithion, de λιθειος, *lapideus*. Peu après, la découverte du lithium fut confirmée par Vauquelin ([2]) et par Gmelin ([57]). Davy essaya d'isoler le lithium par voie électrolytique, mais il ne put réussir à en préparer une quantité appréciable. Arfwedson([1]) et Gmelin ([58]) tentèrent, sans succès également, la décomposition de la lithine, à l'aide du courant électrique, Kralowansky ([60]) ne fut pas plus heureux. Ce furent Bunsen et Matthiesen ([61]) qui, les premiers, préparèrent ce métal, en 1855, et firent connaître ses principales propriétés.

Préparation. — 1° Procédé de Bunsen et Matthiesen ([61]). — Ce procédé consiste dans l'électrolyse du chlorure de lithium fondu pur. Ce sel est maintenu en fusion dans une petite capsule de porcelaine au milieu de laquelle plonge un cylindre de charbon de cornue servant d'électrode positive et un fil de fer, de la grosseur d'une aiguille à tricoter, servant d'électrode négative. Le courant est fourni par 4 ou 6 éléments Bunsen. Le métal forme après quelques minutes un petit globule fondu de la grosseur d'un pois adhérent au fil de fer. On l'en sépare, en retirant l'électrode du bain et on le recueille dans une petite cuiller de fer que l'on plonge dans l'huile de naphte. Après refroidissement, on détache le globule et l'on recommence l'opération. Bunsen et Matthiesen préparaient, par ce procédé, une trentaine de grammes de lithium, c'est-à-dire environ 60 cm³ en peu de temps.

2° **Procédé de Troost ([62])**. — Troost électrolyse le chlorure de lithium

Ch. **33**-294-1880 et **35**-594-1881. — ([41 b]) Boutet. An. Ch. Ph. (6)-**7**-566-1886. — ([42]) Carnot. J. Pharm. Ch. (5)-**18**-385-1888. — ([43]) Carnot. C. R. **107**-237 et 356-1888. — ([44]) Nasini et Anderlini. Gazzet. Ch. Ital. (1)-**30**-305-1900. — ([45]) Bonjean. B. Soc. Ch. (3)-**23**-405-1900. — ([46]) Ranzoli. Gazzet. Ch. Ital. **31**-40-1901. — ([47]) Miller. Chem. N. **10**-181-1864. — ([48]) Kirchoff et Bunsen. An. Ph. Chem. Pogg. **113**-358-1861. — ([49]) A. et F. Dupré. Ph. Mag. (4)-**2**-373-1860. — ([50]) Schulze. Lehrb der Chem. für Landw. Leipzig **1**-574-1866. — ([51]) Lucanus. Landwirthsch. Versuch. **7**-363 et **8**-428. — ([52]) Nobbe, Schröder et Erdmann. Landwirthsch. Versuch. **13**-321. — ([53]) Tschermack. Z. landw. Versuch. Oest. **2**-50 et Chem. Centr. Bl. **99**-II-1127-1899. — ([54]) Jocke. Abhandlg der naturw. Bremen **3**-270. — ([55]) Bence Jones. Ph. Mag. (4)-**29**-394 et **30**-59-1865. — ([55 a]) Schiaparelli et Peroni. Ber. Chem. Gesell. 114-1880. — ([56]) Delachanal et Mermet. B. Soc. Ch. (2)-**22**-62-1874. — ([56 a]) Lockyer. C. R. **86**-318-1878. — ([57]) Gmelin. J. Pharm. Ch. (2)-**6**-243-1820. — ([58]) Gmelin. An. Ph. Gilbert **64**-361-1820 et **72**-399-1822. — ([60]) Kralowansky. J. Chem. Ph. Schweig. **54**-230 et 346-1820-1828. — ([60 a]) Bunsen. Jahresb. **8**-324-1855. — ([61]) Bunsen et Matthiesen. J. Pharm. Ch. (3)-**28**-155-1855; An. Chem. Pharm. Lieb. **94**-107-1855 et An. Ch. Ph. (5)-**45**-349-1855. — ([62]) Troost. An. Ch. Ph. (3)-**51**-103-1857. — ([63]) Schnitzler. Polyt. J. Dingler. **211**-

[*P. LEBEAU.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

dans un creuset de 12 centimètres de haut sur 25 millimètres de diamètre, fermé à sa partie supérieure par un disque de fer ajusté au tour. Ce couvercle est percé de deux ouvertures; l'une, de 5 millimètres, laisse passer le pôle négatif constitué par une petite tige de fer autour de laquelle s'accumule le lithium; l'autre, de 31 millimètres de diamètre, est garnie d'un cylindre de tôle de 29 millimètres intérieur qui descend jusqu'à moitié de la hauteur du creuset. Ce cylindre est revêtu intérieurement d'un tube de porcelaine dans lequel plonge le pôle positif. L'électrolyse du chlorure de lithium a encore été étudiée par Schnitzler (63) et par Hiller (63 a).

3° **Procédé de Guntz** (64). — On chauffe de 200 à 300 grammes d'un mélange à poids égaux de chlorure de potassium et de chlorure de lithium dans une capsule de porcelaine. La fusion peut être obtenue à l'aide d'un simple brûleur de Bunsen. On dispose, dans cette capsule, deux électrodes : l'électrode positive est une baguette de charbon de 8 millimètres de diamètre environ, l'électrode négative est une tige de fer de 3 à 4 millimètres de diamètre, placée dans l'axe d'un tube de verre de 20 millimètres de diamètre. On fait passer le courant; l'expérience marche très rapidement en prenant, par exemple, une force électromotrice de 20 volts et un courant de 10 ampères. Après une heure le lithium dépasse de plus d'un centimètre le niveau du liquide dans le tube de verre. On retire le métal, en soulevant le tube de verre, après interruption du courant; le lithium flotte à la surface du chlorure fondu sans s'enflammer; on le prend, à l'aide d'une cuiller en fer, et on le coule dans une lingotière bien sèche. Ce procédé est très pratique et permet de préparer commodément le lithium; toutefois, le métal, ainsi produit, n'est pas rigoureusement pur; il renferme de 1 à 3 pour 100 de potassium.

4° **Autres procédés électrolytiques.** — Plus récemment, Kahlenberg (65) a pu obtenir du lithium par électrolyse de la solution de chlorure dans la pyridine. D'autre part, Tucker (66) a modifié le procédé de Bunsen et Matthiesen de façon à recueillir plus facilement le métal. Il électrolyse le chlorure pur, fondu dans un creuset de porcelaine, séparé en deux parties par une cloison verticale en carton d'amiante. L'électrode positive est en charbon de cornue, et l'électrode négative est encore constituée par un fil de fer, mais l'extrémité de ce fil est contournée en boucle comme les fils de platine servant à faire les perles de borax. Le métal se réunit en un globule dans cette boucle, d'où on le détache facilement après interruption momentanée du courant.

Borchers (67) électrolyse un mélange de chlorure fondu et de chlorhydrate d'ammonium, avec un courant de 1000 ampères par mètre carré de cathode sous 5 volts, en ayant soin de laisser la partie supérieure du bain se solidifier pour éviter l'oxydation du métal. La poussière de métal

485-1874. — (63 a) Hiller. Handwörter b. Fähling. 134-1882. — (64) Guntz. C. R. **117**-752-1893. — (65) Kahlenberg. J. of physical. Chem. **3**-601-1899. — (66) Tucker. J. am. Chem. Soc. **24**-1024-1902. — (67) Borchers. Z. Elektr. 39-1895. — (68) Win-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

agglomérée par une pince est portée dans la paraffine chauffée à 200°, puis lavée à la benzine.

5° **Essais de préparation par voie chimique.** — Le lithium possède la propriété de se combiner au carbone pour fournir un carbure C^2Li^2 qui ne se dissocie qu'à haute température. Cette propriété explique les insuccès des tentatives faites pour préparer le lithium par la réduction de son carbonate au moyen du charbon ([62]) ou du magnésium ([68]). Il n'a pu, également, être obtenu par la méthode de Gay-Lussac et Thénard ([68a et 62]). Warren ([69]) a préparé du lithium par réduction de la lithine par le magnésium. La réaction est très violente au début, le métal distille.

Propriétés physiques. — Le lithium possède la couleur de l'argent, lorsqu'il vient d'être fraîchement coupé, mais il se ternit très rapidement en prenant une teinte superficielle gris bleu foncé. D'après Dudley ([70]), il paraît rouge brun foncé, à la lumière incidente, lorsqu'il est en couche mince.

La densité du lithium est 0,5936 (Bunsen et Matthiesen) ([61]), 0,578 et 0,589 (Bunsen). La chaleur spécifique est 0,9408 de 26°,5 à 99°,77 (Regnault) ([71]). La conductibilité électrique a été déterminée par Matthiesen ([72]); à 20° elle est représentée par le nombre 20,4, celle de l'argent étant 100. Le lithium est plus dur que le potassium et le sodium. Sa dureté serait égale à 0,6 dans l'échelle de Mohs ([73]). Le point de fusion du lithium, d'après Bunsen et Matthiesen, est voisin de 180°. Kahlbaum ([74]) a trouvé 186°. La volatilisation se produit au-dessus du rouge.

Le lithium brûle avec une flamme blanche, ses composés colorent la flamme en rouge. Le spectre du lithium comporte une raie rouge très intense et une raie orangée. Dans l'arc, ou dans une flamme très chaude, on distingue encore une raie bleue. Il existe, en outre, quelques autres lignes plus difficiles à percevoir ([23 et 75 à 96]). Le carbonate de lithium donne, dans le vide de Crookes, une faible phosphorescence qui laisse voir les raies rouges, orange et bleues du lithium ([97]).

KLER. Ber. Chem. Gesell. 23-46-1890. — ([68a]) KRALOWANSKI. J. chem. Ph. Schweigg. **54**-230 et 546-1828. — ([69]) WARREN. Chem. N. **74**-6-1896. — ([70]) DUDLEY. Am. Chem. J. **14**-185-1892. — ([71]) REGNAULT. An. Ch. Ph. (3)-**63**-11-1861. — ([72]) MATTHIESEN. An. Ch. Ph. (3)-**50**-192-1857 et Ph. Mag. (4)-**13**-81-1857. — ([73]) RYDBERGS. Z. phys. Chem. **33**-353-1900. — ([74]) KAHLBAUM. Z. anorg. Chem. **23**-220-1900. — ([75]) KIRCHHOFF. Abh. in Akad. Berl. 1861. — ([76]) FIZEAU. An. Ch. Ph. (3)-**66**-456-1862. — ([77]) FRANKLAND. Ph. Mag. (4)-**22**-472-1861. — ([78]) HUGGINS. Ph. Mag. 139-1864. — ([79]) TYNDALL. Ph. Mag. (4)-**22**-151 et 475-1861. — ([80]) MULLER. An. Ph. Chem. Pogg. 118-641-1863. — ([81]) MASCART. An. sc. Ec. norm.. 1866. — ([82]) THALEN. An. Ch. Ph. (4)-**18**-202-1869. — ([83]) KÜHLMAN. An. Ph. Chem. Pogg. 132-1-1867. — ([84]) LECOQ DE BOISBAUDRAN. B. Soc. Ch. (2)-**21**-126-1874. — ([85]) ROSCOË et CLIFTON. Proc. Lit. Phil. Soc. Manchester **2**-227. — ([86]) BALLMANN. Z. anal. Chem. **14**-297-1876. — ([87]) LOCKYER. An. Ch. Ph. (5)-**16**-132-1879. — ([88]) GOUY. An. Ch. Ph. (5)-**18**-56 et 63-1879. — ([89]) LEVEING et DEWAR. Proc. Roy. Soc. **28**-367 et 471-1879; **30**-93-1880 et Ph. T. Roy. Soc. **174**-215-1883. — ([90]) KAYSER et RUNGE. Ueber die Spectren der Elemente. Berlin. 1890. — ([90a]) VOGEL. Z. anorg. Chem. **5**-45-1893-94. — ([91]) EDER et VALENTA. Sitz Akad. Wien. 60-1893. — ([92]) HURTLEY. Chem N. **67**-279-1893 et Ph. T. Roy. Soc. **185**-177-1894. — ([93]) DE GRAMMONT. B. Soc. Ch. (3)-**17**-781-1897. — ([94]) SCHUSTER. Nature. London. **57**-320-1898. — ([95]) LEHMAN. Dissert. inaug. Fresburg. 1901. — ([95a]) RAMAGE. Chem. N. **87**-2-5-1903. — ([96]) HAGENBACH. An. Ph. Gilbert. (4)-**9**-729-1902. — ([97]) CROOKES. An. Ch. Ph. (5)-**23**-562-1881. — ([98]) TROOST

[P. LEBEAU.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Propriétés chimiques. — Le lithium, chauffé dans l'hydrogène sous la pression de 760 millimètres, à la température de 500°, absorbe 17 fois son volume de ce gaz [98]. Ce fait, signalé par Troost et Hautefeuille, a été constaté de nouveau par Guntz [99] qui a, en outre, observé qu'à la température du rouge vif, la combinaison du lithium et de l'hydrogène s'effectuait avec incandescence et qu'il se formait l'hydrure LiH. Lockyer [99 a] avait déjà constaté que le lithium abandonnait, dans le vide, 100 fois son volume d'hydrogène.

A la température ordinaire le lithium prend feu dans un flacon de verre rempli de gaz fluor; l'incandescence est très vive (Moissan). Le lithium brûle dans le chlore gazeux, dans la vapeur de brome et dans la vapeur d'iode [60].

Le lithium s'oxyde moins rapidement que le potassium et le sodium. Il ne s'enflamme, à l'air, qu'à la température de 180°, et brûle alors avec une flamme blanche éclatante [61]. Dans l'oxygène sec, il n'est pas attaqué à son point de fusion [62]. Avec le soufre, il donne, au-dessous de sa température de fusion, un sulfure jaune soluble dans l'eau (Troost) [62].

L'azote se combine facilement au lithium pour fournir un azoture de formule $AzLi^3$ (Ouvrard) [100 et 101]. La combinaison a lieu avec incandescence vers le rouge sombre. Avec le lithium bien décapé ou sublimé dans le vide, la réaction peut se produire lentement à la température ordinaire (Deslandres) [102]. Le phosphore forme, avec le lithium, un composé brun qui, au contact de l'eau, dégage de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable [61]. L'arsenic et l'antimoine réagissent sur le lithium avec violence, à une température peu élevée (Lebeau) [103 et 104].

Le carbone s'unit directement au lithium pour donner le carbure C^2Li^2 [105]. Moissan a pu préparer, par union directe, le siliciure Si^2Li^6 [106].

Le lithium se combine au potassium et au sodium. Le plomb, le thallium, l'étain, le bismuth, donnent des alliages que nous avons pu préparer par électrolyse [104] en employant comme cathode le métal fondu à allier. Guntz [107] a décrit un amalgame de formule Hg^5Li.

Le lithium décompose l'eau à froid, comme le potassium et le sodium : toutefois, son action est moins violente, le métal ne s'enflamme pas. Il se dégage de l'hydrogène et il se forme de l'hydrate de lithium LiOH, qui se dissout dans l'eau. Les acides étendus dissolvent le lithium avec rapidité. L'acide azotique concentré l'oxyde avec violence, l'acide sulfurique ne l'attaque que faiblement à froid [61].

Le gaz ammoniac réagit sur le lithium à 70°, et au-dessous pour donner un liquide bleu [108]. Moissan [109] a montré que le liquide renfermait une combinaison solide, le lithium ammonium AzH^3Li. L'hydrogène arsenié

et Hautefeuille. An. Ch. Ph. (5)-**2**-279-1874. — [99] Guntz. C. R. **122**-244-1896. — [99 a] Lockyer. C. R. **89**-514-1879. — [100] Ouvrard. C. R. **114**-120-1892. — [101] Guntz. C. R. **120**-777 et **121**-946-1895. — [102] Deslandres. C. R. **121**-886-1895. — [103] Lebeau. C. R. **130**-502-1900. — [104] Lebeau. C. R. 134-231 et 284-1902. — [105] Guntz. C. R. **123**-1273-1896. — [106] Moissan. C. R. **134**-1083-1902. — [107] Guntz. B. Soc. Ch. (3)-**15**-834-1896. — [108] Seely. Chem. N. **18**-169-1868. — [109] Moissan. C. R. **127**-685-1898. — [110] Moissan. C. R. **128**-26-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

fournit de l'hydrogène et de l'arseniure de lithium (105). La monométhylamine réagit sur le lithium à la température de 0° en produisant un monométhyllithium ammonium AzH^2CH^3Li qui, comme le lithium ammonium, se transforme en une solution bleue avec l'excès de base liquéfiée (Moissan) (110).

Les propriétés réductrices du lithium ont été peu étudiées. Ce métal réagit très facilement sur la silice et les silicates. On ne peut le fondre dans un tube de verre ou de porcelaine, la réduction se produit, en effet, au-dessous de 200° (61).

Propriétés physiologiques. — Les composés du lithium ont une saveur qui rappelle celle des composés correspondants du sodium. Le chlorure a une saveur salée très nette. Ces composés sont moins toxiques que les sels de potassium, d'après Blake (111), plus toxiques, au contraire, d'après Richet (112). Le carbonate de lithium est diurétique; il est utilisé, ainsi que quelques autres sels de ce métal, en thérapeutique; le benzoate de lithium notamment est employé dans le traitement des rhumatismes (113). Gamaleia (114) a constaté que les sels de lithium agissaient sur les bactéries en produisant des difformités. Le lithium ne peut remplacer le potassium dans les plantes et paraît même être nuisible (51-52). Ajoutons, toutefois, que, suivant Salm. Horstmar (115), des traces de lithium favoriseraient la fructification de l'orge.

Caractères et analyse. — Le lithium se distingue du potassium par sa coupure fraîche qui est d'un blanc d'argent et qui ne s'altère que lentement, en se recouvrant d'un enduit de couleur d'un bleu foncé. Il est d'ailleurs plus dur et décompose l'eau avec moins de violence, ainsi que nous l'avons indiqué plus haut. A l'état de combinaison, il pourra être caractérisé même à l'état de traces par son spectre. Les sels volatils, et particulièrement le chlorure, communiquent à la flamme une belle coloration d'un rouge cramoisi. En présence de sodium, il est bon d'observer la flamme à travers un verre bleu.

La plupart des sels de lithium sont solubles dans l'eau; cependant le carbonate, le fluorure, le phosphate peuvent être précipités dans les solutions peu étendues. Behrens (116) utilise ces trois précipitations comme réactions microchimiques de lithium. L'azotate et le chlorure sont solubles dans l'alcool et dans le mélange d'alcool et d'éther.

Le lithium est dosé, généralement, à l'état de phosphate de lithium PO^4Li^3, séché à 100° ou calciné au rouge.

Poids atomique. — Les premières déterminations qui furent faites du poids atomique du lithium, sont toutes entachées d'erreur, par

1899. — (111) Blake. C. R. **102**-128-1886 et Archives générales de médecine 1859. — (112) Richet. C. R. **101**-707-1885. — (113) Adone. J. Pharm. Ch. (5)-**26**-301-1892. — (114) Gamaleia. J. Pharm. Ch. (6)-**2**-1-1895. — (115) Salm. Horstmar. An. Ph. Chem. Pogg. **111**-144-1860. — (116) Behrens. Rec. Pays-Bas. **5**-1-1886. — (117) Arfwedson. J. Chem. Ph. Schweig. **22**-93-1818. — (118) Vauquelin. An. Ch. Ph. (2)-**7**-284-1818. — (119) Gmelin. An. Ph.

[P. LEBEAU.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

suite de l'insuffisance de la purification des composés analysés. Arwfedson[117], par exemple, obtint 10,12 et 10,32, Vauquelin[118] 9,25, Gmelin[119] 10,80, Kralowanski[120] 10,47. Ces déterminations sont toutes antérieures à 1829. A cette époque, R. Hermann[121] trouva, comme poids atomique du lithium, 6,08 et Berzélius[122] des nombres un peu plus élevés 6,456 et 6,505. Les résultats de ce savant furent confirmés plus tard par Hagen[123] (1859), puis par Troost[62] (1857) qui donnèrent respectivement les nombres 6,52 et 6,50. En 1857 et 1859, Mallet[124] fit le dosage du chlore dans le chlorure de lithium, sous forme de chlorure d'argent, le lithium étant déduit par différence, il obtint ainsi un nombre plus fort et admit pour la valeur de Li : 6,95. De son côté, Troost[125] (1862) obtenait, à l'aide d'une nouvelle série d'expériences, le nombre 7,01. Ce nombre est très voisin de ceux qui furent trouvés ultérieurement par Diehl[126] (7,026) et enfin par Stas[127] qui fut conduit à admettre pour poids atomique du lithium 7,03, valeur actuellement adoptée.

Ramsay[128] a déterminé le poids moléculaire du lithium à l'aide de la mesure des abaissements de la tension de vapeur du mercure tenant du lithium en solution, il obtint, ainsi, la valeur du poids moléculaire égale à 7. Heycok et Neville[129] ont également fait quelques observations concernant l'abaissement du point de solidification du sodium contenant du lithium.

HYDRURE DE LITHIUM $LiH = 8{,}04$ (Li : 87,44; H : 12.56)

Le lithium, chauffé dans l'hydrogène à 500°, absorbe, d'après Troost[98] dix-sept fois son volume de ce gaz, sous la pression de 760 millimètres. Guntz[99] a observé qu'une nouvelle absorption peu considérable se produit vers le rouge sombre, et qu'au rouge vif, la combinaison du lithium et de l'hydrogène a lieu avec incandescence, en donnant un hydrure répondant à la formule LiH.

Préparation. — Le lithium métallique est placé dans une nacelle de fer disposée elle-même dans un tube de verre traversé par un courant d'hydrogène. On élève la température jusqu'au rouge vif, la combinaison s'effectue alors avec flamme. L'hydrure forme une masse dure fondue que l'on détache au ciseau (Guntz).

Propriétés. — L'hydrure de lithium ressemble à la lithine fondue. Il fond à 680° (Guntz)[130]. A cette température, sa tension de dissociation est égale à 27 millimètres.

Gilbert. **59**-238-1818. — [120] Kralowanski. J. Chem. Ph. Schweig. **54**-250-1828. — [121] Hermann. An. Ph. Chem. Pogg. **15**-480-1829. — [122] Berzelius. Jahresb. **10**-96-1830. — [123] Hagen. An. Ph. Chem. Pogg. **48**-361-1839. — [124] Mallet. Am. J. Sc. **22**-349-1857 et **28**-346-1859; J. Pharm. Ch. (3)-**37**-159-1860. — [125] Troost. C. R. **54**-366-1862. — [126] Diehl. An. Chem. Pharm. **121**-93-1862. — [127] Stas. Untersuch. 279; B. Soc. Ch. (2)-**6**-298-1866. — [128] Ramsay. Chem. N. **59**-174-1889. — [129] Heycok et Neville. Chem. Centr. Bl. **11**-1042-1889. — [130] Guntz. C. R. **123**-694-1896. — [131] Berzelius. An. Ph. Chem. Pogg.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Sa chaleur de formation est : Li sol + H gaz = Li H sol + 21 600 Cal,.

Le chlore n'altère pas sensiblement l'hydrure de lithium à froid; un peu avant le rouge, ce composé brûle avec incandescence en donnant du chlorure de lithium et de l'acide chlorhydrique.

L'air et l'oxygène purs sont sans action à froid; au rouge, la combustion se produit. L'azote donne, à chaud, de l'azoture de lithium.

L'hydrure de lithium réagit sur l'eau à la température ordinaire avec dégagement de chaleur : Li H sol + n H^2O liq = H^2 sec + Li OH diss étendue + 31 Cal,6; 1 kilogramme d'hydrure dégage 250 grammes d'hydrogène, ce qui correspond à 2780 litres.

L'alcool absolu donne lentement de l'alcoolate de lithium et de l'hydrogène. L'alcool ordinaire réagit d'autant plus vite qu'il est plus hydraté.

La benzine, le pétrole et le toluène secs sont sans action, à la température ordinaire, sur ce composé. L'hydrure de lithium ne conduit pas l'électricité (H. Moissan).

FLUORURE DE LITHIUM Li F = 26,03 (Li : 27,01; F : 72,99)

Préparation. — Ce composé s'obtient en traitant le carbonate de lithium par l'acide fluorhydrique jusqu'à réaction acide [131]. C. Poulenc [132] a pu le préparer bien cristallisé par l'action du fluorhydrate de fluorure de potassium, ou du chlorure de potassium sur le fluorure amorphe. On l'isole ensuite en épuisant la masse fondue par l'eau.

Propriétés. — Le fluorure de lithium se présente à l'état de poudre blanche, amorphe ou cristalline suivant les conditions de la préparation. Il cristallise en octaèdres réguliers, et parfois aussi en lamelles nacrées, montrant des rangées de stries parallèles et qui paraissent composées de files d'octaèdres (Poulenc) [132]. D : 2,5364 (Stolba) [133], 2,582, 2,608 et 2,612 (Schröder) [134]: 2,295 à 21°,5 (Clarke) [135]. PF 801° ± 15° (Carnelley) [136]. D'après Poulenc, il se volatilise partiellement, vers 1100° ou 1200° dans un courant de gaz fluorhydrique.

Le fluorure de lithium est peu soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool à 95°. L'acide azotique le dissout à la température ordinaire, et l'acide chlorhydrique beaucoup plus difficilement. L'acide sulfurique le transforme assez facilement en sulfate avec dégagement d'acide fluorhydrique. Petersen [136a] a déterminé sa chaleur de formation :

H F dissous + Li OH dissoute = Li F dissous + H^2O + 16 400 cal.

Li + F + eau = Li F dissous + 115 800 cal.

Fluorhydrate de fluorure de lithium. — Un fluorure acide de lithium, comparable au fluorure acide de potassium KF. HF, a été signalé par Berzélius. Ce composé se présente en cristaux très petits, plus solubles dans l'eau que le sel neutre.

1-17-1824. — [132] Poulenc. An. Ch. Ph. (7)-2-5-1894. — [133] Stolba. Chem. Centr. Bl. 1219-1887. — [134]. Schröder. Dichtigkeitsmessungen. Heidelberg. 1875. — [135] Clarke. Am. J. Sc. (3)-13-292-1877. — [136] Carnelley. J. Chem. Soc. 33-275-1878. — [136 a] Pe-

[P. LEBEAU.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

SOUS-CHLORURE DE LITHIUM $Li^2Cl = 49,51$ (Li : 28,40; Cl : 71,60)

Le sous-chlorure de lithium a été préparé par Guntz (137) en chauffant, au rouge, dans un courant d'hydrogène, du chlorure de lithium et du lithium (27g4 LiCl et 4g7 Li). Ce mélange était placé dans un creuset de nickel. Le sous-chlorure est, fondu, d'un blanc grisâtre. Il décompose l'eau avec autant d'énergie que le lithium :

$$Li^2Cl + H^2O = LiCl + LiOH + H.$$

CHLORURE DE LITHIUM $LiCl = 42,48$ (Li : 16,55; Cl : 83,45)

Préparation. — On le prépare, le plus souvent, par dissolution du carbonate de lithium pur, dans l'acide chlorhydrique pur. La solution, légèrement acidulée, est évaporée à sec. Pour l'obtenir fondu, il est préférable d'opérer à l'abri de l'air, dans un courant d'acide chlorhydrique, car le chlorure se décompose légèrement au rouge au contact de l'oxygène. On peut aussi le fondre après l'avoir additionné d'un peu de chlorure d'ammonium. Il s'obtient encore, par double décomposition, entre le sulfate de lithium et le chlorure de baryum.

Propriétés physiques. — Le chlorure de lithium cristallise par évaporation de sa solution aqueuse à une température voisine ou supérieure à 15°. Il forme alors des octaèdres réguliers très nets (Troost) (62). Il fond à 558° ± 3 (Carnelley) (136) en donnant un liquide transparent qui, par refroidissement, fournit une masse blanche, cristalline, rappelant le chlorure de sodium fondu et présentant toujours une réaction faiblement alcaline. D'après Stas (127), il émet des vapeurs dès son point de fusion et peut être complètement volatilisé au rouge blanc dans un courant de gaz chlorhydrique. D = 3°,9 (Schröder) (138), 1,998 à 17°,5 (Kremers) (139), 1,998 à 0° et 1,515 à la température de fusion (Quinke) (140). La chaleur spécifique est 0,28213, d'après Regnault (141).

Le chlorure de lithium est très hygroscopique. Il est très soluble dans l'eau avec laquelle il forme plusieurs hydrates. Des déterminations ont été faites par Kremers (139) et par Gerlach (142).

Température	0°	20°	65°	80°	96°	140°	160°
LiCl dans 100 gr. d'eau . .	63,7	80,7	104,2	115	129	159	145

La solution saturée bout à 171°. Densité des solutions :

LiCl dans 100 gr. H^2O	1	5	10	15	20	25	30	35	40
Densité.	1,006	1,030	1,058	1,086	1,117	1,148	1,182	1,219	1,256

TERSEN. Thermochimie Berthelot. **2**-218-1897. — (137) Guntz. C. R. **121**-945-1895. — (138) Schröder. An. Ph. Chem. Pogg. **106**-226-1859. — (139) Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **99**-47 et 443-1857. — (140) Quinke. An. Ph. Chem. Pogg. **138**-141-1869. — (141) Regnault. An. Ch. Ph. (3)-**46**-276-1856. — (142) Gerlach. Z. Anal. Chem. **8**-281-1869. — (143) Lemoine.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

G. Lemoine ([143]) a publié les résultats suivants :

Poids de sel dans 100 gr. de solution .	4,26	12,18	22,2	32,5	41,4	43,2
Poids spécifique à 0.	1,026	1,075	1,133	1,205	1,267	1,282

Chaleur de dissolution : Li Cl + eau = + 8400^{Cal} (Thomsen) ([144]). Les chaleurs de dilution paraissent croître régulièrement avec la quantité d'eau (Lemoine) ([145]). L'abaissement du point de congélation pour 1 gramme de sel dans 100 grammes d'eau est 0,866, soit, pour l'abaissement moléculaire : 36,8. (Raoult) ([145]). Le pouvoir réfringent, par rapport à l'eau, d'une solution de chlorure de lithium, est représenté par 0,560 (Doumer) ([146]) (Voir pour les recherches concernant la capillarité des solutions de Li Cl et les équilibres de concentration de ces solutions : (Decharme ([147]) et Soret) ([148]).

L'alcool méthylique et l'alcool éthylique dissolvent le chlorure de lithium anhydre. Dans l'alcool méthylique, la solubilité est :

Température.	1°	23°	50°
Rapport du poids de LiCl au poids de solution.	0,26	0,27	0,30

Dans l'alcool éthylique, la solubilité est :

Température	1°,6	5°,7	15°	25°	40°,6	62°,6
Rapport du poids de LiCl au poids de solution	0,14	0,14	0,13	0,14	0,15	0,18

La solubilité dans les alcools décroît à mesure que le poids moléculaire $C^nH^{2n+2}O$ augmente (Lemoine) ([143]).

Le chlorure de lithium est soluble également dans l'alcool éthéré. Il est également très soluble dans la solution d'acide chlorhydrique ([149]), sans déposer de combinaison acide ([150]).

Propriétés chimiques. — Le chlorure de lithium s'altère lentement, par fusion, à l'air, et devient alcalin en perdant du chlore ([151 à 153]). Le brome l'attaque à 400° en libérant ([153]) 1,84 pour 100 de chlore (Potilitzin).

L'eau donne, avec le chlorure de lithium, plusieurs hydrates. L'hydrate Li Cl. H^2O (Rammelsberg ([154]) Bogorodsky) ([155]) se produit par l'évaporation de la solution aqueuse ; il se décompose à 98°. L'hydrate LiCl. $2H^2O$ s'obtient en abandonnant, à l'air humide, le chlorure desséché ([156]), ou par évaporation de la solution aqueuse au-dessous de 10° ([62]), il se détruit en effet à 12°,5 ([155]). Bogorodski a préparé les hydrates, $2LiCl.3H^2O$ et LiCl. $3H^2O$. L'alcool méthylique et l'alcool éthylique fournissent avec le chlorure de lithium les composés $2LiCl\,3CH^4O$ et $LiCl\,2C^2H^6O$. (Simon) ([157]).

C. R. **125**-603-1897. — ([144]) Thomsen. Therm. Untersuch. **1**-317-1882-86. — ([145]) Raoult. C. R. **98**-510-1884. — ([146]) Doumer. C. R. **110**-40-1890. — ([147]) Decharme. An. Ch. Ph. (5)-**1**-145-1874. — ([148]) Soret. An. Ch. Ph. (5)-**22**-296-1881. — ([149]) J. W. Thomson. J. Pharm. Ch. (5)-**21**-655-1890. — ([150]) Engel. An. Ch. Ph. (6)-**13**-385-1888. — ([151]) Mayer. An. Pharm. Lieb. **98**-205-1856. — ([152]) Schultze. J. Prakt. Chem. 129-409-1880. — ([153]) Potilitzin. Ber. Chem. Gesell. **12**-2370-1879. — ([154]) Rammelsberg. J. Pharm. Ch. (5)-**8**-479 et An. Ph. Chem. Pogg. **66**-79-1845. — ([155]) Bogorodsky. J. Soc. Ph. Ch. Russe. **1**-25-316-1893. — ([156]) Hermann. An. Ph. Chem. Pogg. **15**-480-1829. — ([157]) Simon. J. prakt. Chem. (2)-**20**-371-

[*P. LEBEAU.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le chlorure de lithium absorbe très rapidement le gaz ammoniac avec lequel il forme, d'après Bonnefoi ([158]), les combinaisons $LiCl.AzH^3$ $2LiCl.5AzH^3$. Il peut, également, se combiner aux amines de la série grasse.

Les chlorures des métaux de la série magnésienne donnent, avec le chlorure de lithium, des composés doubles ([159]). Ce chlore ne forme point de cristaux mixtes avec le chlorure de potassium. Les solutions sont décomposées par le magnésium avec dégagement d'hydrogène et production de magnésie hydratée ([161]). La solution de chlorure de lithium active la prise du plâtre et de la chaux, d'après Rohland ([162]). Le chlorure de lithium, chauffé en présence de silice, dans un courant de vapeur d'eau, est facilement attaqué avec dégagement d'acide chlorhydrique ([163]).

La chaleur de formation du chlorure de lithium a été déterminée par Thomsen ([144]). $Li + Cl = LiCl_{sol} + 102\,300^{cal}$. La chaleur de neutralisation de la lithine par HCl (LiOH diss. + HCl diss.) est égale à + 15 850[Cal].

BROMURE DE LITHIUM LiBr = 86,99 (Li : 8,08; Br : 91,92)

Préparation. — Ce composé s'obtient en traitant le carbonate de lithium pur par l'acide bromhydrique. Il doit être desséché et fondu dans un courant de gaz bromhydrique. On peut encore traiter le bromure de calcium par le carbonate de lithium ([164]).

Propriétés. — Le bromure de lithium se dépose de sa solution en cristaux très hygroscopiques. A la température ordinaire on obtient l'hydrate $LiBr.H^2O$; à — 18°, $LiBr.2H^2O$ et à — 40°, $LiBr.3H^2O$ (Bogorodski) ([155]). Le bromure de lithium devient anhydre à 159° et fond à 547 ± 5° (Carnelley). Il se solidifie en une masse blanche à réaction alcaline. D : 3,102 à 17° (Clarke) ([164a]). L'eau dissout abondamment ce sel. Des déterminations ont été fournies par Kremers ([165]) et Gerlach ([166]) :

Température	0°	54°	59°	82°	103°
Bromure dans 100 parties d'eau .	143	196	222	244	270

Densité des solutions de bromure de lithium à 19°,5 :

Bromure de lithium dans 100 parties..	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°
Densité	1,035	1,072	1,113	1,156	1,204	1,254	1,309	1,368	1,432	1,500	1,580

Les combinaisons ammoniacales du bromure de lithium ont été étudiées par Bonnefoi ([167]). Elles ont des formules identiques à celles du chlorure. Comme ce dernier sel, le bromure de lithium forme assez

1879. — ([158]) Bonnefoi. An. Ph. Ch. (7)-**23**-317-1901. — ([159]) Chassevant. C. R. **113**-646-1891 et **115**-113-1892. — ([160]) Kriekmeyer. Z. phys. Chem. **21**-53-1896. — ([161]) Tommasi. B. Soc. Ch. (3)-**21**-886-1899. — ([162]) Rohland. Ber Chem. Gesell. **33**-2831-1900. — ([163]) Kunheim. Jahresb. 149-1861. — ([164]) Klein. An. Pharm. Ch. **128**-239-1863. — ([164a]) Clarke. Am. Chem. J. (3)-**13**-292-1877. — ([165]) Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **103**-57-1858; **104**-135 et **105**-360-1858. — ([166]) Gerlach. Z. anal. Chem. **8**-285-1869. — ([167]) Bonnefoi. C. R. **124**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

facilement des bromures doubles avec les bromures métalliques (168 à 170).

Chaleur de formation : Li + Br liq. = LiBr crist. + 80 200^{cal} = LiBr dissous + 91 500^{cal}; Li + Br gaz. = LiBr crist. + 83 900^{cal} et LiBr dissous + 95 200^{cal}. Chaleur de dissolution : LiBr + eau + 11350^{cal}. (Bodisko) (171).

IODURE DE LITHIUM LiI = 133,88 (Li : 5,25; I : 94,75)

Préparation. — On peut préparer l'iodure de lithium en dissolvant le carbonate de lithium pur dans une solution d'acide iodhydrique pur. On évapore ensuite la liqueur obtenue dans le vide sur l'acide sulfurique jusqu'à cristallisation. Dans le cas où la solution de gaz iodhydrique renferme de l'acide phosphorique, Liebig (172) ajoute un peu d'iodure de baryum qui transforme le phosphate de lithium en iodure et il élimine ensuite l'excès de baryum au moyen du carbonate de lithium. — On peut encore préparer l'iodure de lithium par double décomposition entre le carbonate de lithium et les iodures de baryum ou de calcium.

Propriétés. — L'iodure de lithium cristallise avec 3 molécules d'eau. Il présente l'aspect de prismes ou d'aiguilles colorées en jaune par un peu d'iode libre. PF : 72°, Ce sel perd de l'eau déjà à 120° et n'en garde que deux molécules à 200°. Ce sel fondu subit une sorte d'ébullition en abandonnant de nouveau de l'eau (13 pour 100). Il s'altère facilement quand on le chauffe à une température plus élevée en dégageant de l'iode. D'après Carnelley, le sel anhydre fond à 446° ± 3°,5. D = 3,485 à 23°. Clarke (175a). Il est très soluble dans l'eau (Kremers) (165) :

Température.	0°	19°	40°	59°	75°	80°	99°	120°
LiI dans 100 parties d'eau.	151	164	179	200	263	435	476	588

Densité des solutions d'après Gerlach (166) :

LiI dans 100 p. d'eau. . . .	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°
Densité. . . .	1,058	1,079	1,124	1,172	1,224	1,280	1,544	1,414	1,489	1,575	1,670	1,777

Bogorodski (173) a préparé les hydrates LiI.H^2O, LiI.$2H^2O$ et LiI.$3H^2O$.

Chaleur de formation : Li + I = LiI sol. + 61 200^{cal} diss. + 76 100^{cal}, Li + I gaz. = LiI sol. + 68 000^{cal} dissous + 82,800^{cal}.

Chaleur de dissolution LiI + eau = 14 900^{cal} (Bodisko) (171).

Chloroiodure de lithium. — Un chloroiodure hydraté $LiCl^3I$. $4H^2O$ ou LiCl.ICl^3.$4H^2O$ a été préparé par l'action du chlore et de l'iode sur une solution de chlorure dans l'acide chlorhydrique (Weels et Wœler) (174).

771-1897- et **127**-367-1898. — (168) Alov. B. Soc. Ch. (3)-**21**-264-1899. — (169) Dobrosserdow. J. Soc. Ph. Ch. Russe **32**-774-1900. — (170) Kournakoff et Sementchenko. J. Soc. ph. ch. Russe. **30**-701-1898. — (171) Bodisko. J. Soc. ph. ch. Russe. **20**-1-500-1890. — (172) Liebig. An. Pharm. Ch. **121**-222-1862. — (173) Bogorodski. J. Soc. ph. ch. Russe, **26**-209-1894 et **29**-179-1897. — (174) Weels et Wœler. Am. J. Sc. (3)-**44**-1892 et Z. Anorg.

[P. LEBEAU]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Combinaisons du lithium et de l'oxygène. — Le lithium donne, par combustion dans l'oxygène, l'oxyde Li^2O souillé d'une petite quantité d'un oxyde supérieur. De Forcrand ([175]) a pu obtenir, par voie indirecte, un peroxyde répondant à la formule Li^2O^2. On ne connait pas actuellement d'autres composés oxygénés du lithium.

OXYDE DE LITHIUM $Li^2O = 30,06$ (Li : 46,77; O : 53,23)

Préparation. — L'oxyde de lithium a été obtenu par Troost ([62]) en faisant brûler le lithium dans l'oxygène sec; le métal reste brillant jusqu'à 200°. Si l'on élève la température, la combustion du lithium se produit avec incandescence et flamme. Après refroidissement, il reste une masse blanc jaunâtre. Ce produit est du protoxyde mélangé d'une petite quantité de peroxyde. Le lithium doit être placé dans une nacelle de fer et l'on ne peut opérer que sur une petite quantité de ce métal.

L'oxyde de lithium, exempt de peroxyde, se produit dans la décomposition du carbonate de lithium par le charbon à haute température; l'azotate de lithium, maintenu longtemps au rouge dans un creuset d'argent, fournit aussi de l'oxyde de lithium (Troost).

Propriétés. — L'oxyde de lithium est un produit blanc à cassure cristalline. Densité : 2,102 à 15° (Brauner et Watts) ([175a]). Il est sans action sur le platine lorsqu'il est exempt de peroxyde. Il possède la plupart des propriétés des oxydes de sodium et de potassium. Chauffé dans un courant d'oxygène sec, il se transforme superficiellement en peroxyde. Il n'est pas réduit, par l'hydrogène, le charbon, l'oxyde de carbone (Beketoff) ([176]).

Au contact de l'eau, l'oxyde de lithium se dissout lentement avec un dégagement de chaleur peu sensible (Troost) ([62]). La solution renferme l'hydrate LiOH et présente une réaction fortement alcaline. $Li^2 + O = Li^2O$ sol. $+ 141\,200^{cal}$ ou Li^2O diss. $+ 167\,200^{cal}$. Li^2O + excès d'eau $= Li^2O$ dissoute $+ 26\,000^{cal}$ (Beketoff)([177]). Guntz a donné pour $Li^2 + O$, $+ 147\,600^{cal}$.

PEROXYDE DE LITHIUM $Li^2O^2 = 46,06$ (Li : 30,52; O : 69,47)

Ce composé a été découvert par de Forcrand ([175]). En traitant une solution aqueuse de lithine additionnée d'alcool, par l'eau oxygénée, on obtient des petits cristaux durs, brillants, incolores, répondant à la formule $Li^2O^2.H^2O^2,5H^2O$. Cette combinaison, abandonnée dans le vide en présence d'anhydride phosphorique pendant huit jours, perd simultanément de l'eau et de l'eau oxygénée et devient anhydre. Le bioxyde Li^2O^2, ainsi produit, est soluble dans l'eau. Sa chaleur de dissolution est de $7\,190^{cal}$ vers 20°. La chaleur d'oxydation calculée serait Li^2O sol. $+ O = Li^2O^2$ sol. $+ 3\,640^{cal}$ (de Forcrand) ([178]).

Chem. **2**-255-1892. — ([175]) De Forcrand. C. R. **130**-1465-1900. — ([175a]) Brauner et Watts. Ph. Mag. (5)-**11**-60-1081. — ([176]) Beketoff. B. Acad. Saint-Petersbourg. **12**-745-1888. — ([177]) Beketoff. Jahresb. 210-1884. — ([178]) Gmelin. An. Ph. Gilbert. **62**-399-1819. — ([179]) Tru-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

HYDRATE D'OXYDE DE LITHIUM $LiOH = 24{,}05$ (Li : 29,24; H : 4,20; O : 66,55)

Historique. — L'hydrate d'oxyde de lithium ou lithine a été obtenu pour la première fois par Arfvedson en traitant le carbonate de lithium par la chaux.

Préparation. — Le procédé indiqué par Arfvedson peut être utilisé pour la préparation de la lithine, toutefois la faible solubilité du carbonate le rend peu pratique. Troost [62] l'obtient en dissolvant dans l'eau l'oxyde anhydre provenant de la combustion du métal ou de la décomposition du carbonate de lithium par le charbon. Gmelin [178] précipite une solution de sulfate de lithium par une solution correspondante d'hydrate de baryum. La solution, préparée par l'un ou l'autre de ces procédés, est rapidement évaporée dans un vase d'argent et fondue. D'après Troost [62] la lithine pure peut être fondue dans le platine.

Propriétés. — L'hydrate de lithium est une masse blanche à cassure cristalline, un peu moins déliquescente que la potasse et la soude. Il ne perd pas d'eau par la fusion qui a lieu au-dessous du rouge. Sa volatilisation ne serait pas sensible au rouge blanc.

La lithine se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur : pour $LiOH$ + eau : 5 820[cal], Truchot [179]. L'alcool précipite les solutions concentrées en donnant les hydrates $LiOH.H^2O$ et $LiOH.{}^1/_2H^2O$ [180 et 181].

L'abaissement du point de congélation d'une solution à 1 gramme pour 100 grammes d'eau est 1,558 (Raoult) [182].

La chaleur de formation a été donnée par Thomsen [183] :

$$Li + H^2O + \text{eau} = LiOH \text{ étendue} + H + 49\,100^{cal},$$
$$Li + O + H = LiOH \text{ sol.} + 112\,500^{cal}; \text{ diss.} + 118\,100^{cal}.$$

Hypochlorite de lithium. — Le chlore est absorbé par la solution aqueuse de lithine en fournissant un liquide doué de propriétés décolorantes et lentement décomposable par l'acide carbonique. Deux molécules de lithine absorbent une molécule de chlore $2LiOH + Cl^2 = LiCl + LiOCl + H^2O$ (Kraut) [184], ce qui correspond à 88 pour 100 de lithine transformable en hypochlorite (Lunge et Naef) [185].

CHLORATE DE LITHIUM $ClO^3Li\,{}^1/_2H^2O$

Le chlorate de lithium a été préparé par Wächter [186] par double décomposition du chlorate de baryum et du sulfate de lithium. Il forme des cristaux très déliquescents qui paraissent être des octaèdres et des tétraèdres réguliers, suivant Troost [62], et parfois des prismes, d'après Potilitzin [187]. Ils fondent à 50° et perdent leur eau de cristallisation à

chot. C. R. **98**-1330-1884. — [180] Muretow. Ber. Chem. Gesell. **5**-551-1872. — [181] Göttig. Ber. Chem. Gesell. **20**-2912-1887. — [182] Raoult. C. R. **98**-510-1882. — [183] Thomsen. Therm. Unters. **111**-2251882. — [184] Kraut. An. Chem. Pharm. Lieb. **214**-354-1882. — [185] Lunge et Naef. Ber. Chem. Gesell. **16**-840-1883. — [186] Wächter. J. Prak. Chem. **30**-321-1843. — [187] Potilitzin. J. Soc. ph. ch. Russe. **20**-1-541-1890. — [188] Berzélius. Jahresb.

[P. LEBEAU.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

90° dans un courant d'air sec et subissent une deuxième fusion à 124°. Ils se transforment ensuite en une masse blanche d'aspect porcelanique qui se décompose en donnant à 270° du chlorure et du perchlorate de lithium (Potilitzin) (187). Ce sel est très soluble dans l'alcool (186 et 188).

PERCHLORATE DE LITHIUM $ClO^4Li\,3H^2O$

Serullas (189) a préparé ce composé en saturant l'acide perchlorique par la lithine. Il le décrit comme étant formé par de petites aiguilles transparentes très solubles dans l'alcool et déliquescentes. On peut remplacer, dans la préparation, la lithine par le carbonate de lithium (Potilitzin) (187).

L'étude cristallographique de ce sel a été faite par Wyrouboff (190) et par Lagosio (191). Sa densité est 1,841. Il perd deux molécules d'eau à 100° et la troisième à 150°-150° puis se décompose à 380°. PF (sel hydraté) : 95°. PF (sel anhydre) : 236° (Potilitzin) (187).

BROMATE DE LITHIUM BrO^3Li

On doit la préparation de ce sel à Rammelsberg (192). On l'obtient en saturant l'acide bromique par le carbonate de lithium ou en décomposant le sulfate de lithium par le bromate de baryum. Il cristallise anhydre de sa solution concentrée en pyramides paraissant rhombiques (Potilitzin) (193).

Bromate hydraté $BrO^3Li\,H^2O$. — Cet hydrate cristallise dans les eaux mères après le dépôt du sel anhydre (Potilitzin) (193).

IODATE DE LITHIUM IO^3Li

Rammelsberg (154) a obtenu un iodate anhydre de lithium IO^3Li en saturant l'acide iodique par le carbonate de lithium. Il le décrit comme ayant l'aspect de croûtes cristallines plus solubles dans l'eau froide que dans l'eau chaude (2 p. d'eau froide dissolvent une partie de sel) et insoluble dans l'alcool. Ce sel fond puis se décompose en donnant de l'oxygène, de l'iode et laissant un résidu d'iodure de lithium et de lithine.

Iodate de lithium hydraté $IO^3Li\,{}^1/_2H^2O$. — Ditte (194) a préparé ce sel en saturant exactement une dissolution de lithine par l'acide iodique. La liqueur, évaporée très lentement à 60°, laisse déposer des aiguilles plates, brillantes et nacrées, d'iodate de lithium hydraté. Ce composé est très soluble dans l'eau et est très déliquescent. Il perd son eau sans se décomposer, quand on le chauffe, et n'en renferme plus à 180°.

24-165. — (189) Serullas. An. Ch. Ph. (2)-**46**-297-1831. — (190) Wyrouboff. B. Soc. Min. **6**-62-1883. — (191) Lagosio. Z. Kryst. **15**-80-1889. — (192) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **44**-555-1838 et **55**-63-1842. — (193) Potilitzin. J. Soc. Ph. Ch. Russe. **22**-1-591-1891. — (194) Ditte. An. Ch. Ph. (6)-**21**-146-1890. — (195) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. 157-515-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Periodates de lithium. — Rammelsberg (195) a décrit trois periodates de lithium. La solution d'acide periodique, saturée complètement par du carbonate de lithium, laisse déposer un sel qui répond à la formule $I^2O^9Li^4 3H^2O$, c'est le dimétaperiodate de lithium. Ce sel chauffé perd de l'eau et donne un autre composé IO^6Li^5 ou orthoperiodate. Enfin une solution aqueuse de dimétaperiodate de lithium, traitée par un excès d'acide periodique, donne le métaperiodate IO^4Li.

Métaperiodate de lithium IO^4Li. — C'est un sel blanc isomorphe avec les sels correspondants de sodium, de potassium et d'ammonium. Il est peu soluble dans l'eau et présente une réaction acide.

Dimétaperiodate de lithium $I^2O^9Li^4 3H^2O$. — Ce composé a l'aspect d'une poudre blanche cristalline perdant de l'eau à 200° et de l'oxygène à 275°, en donnant l'orthoperiodate.

Orthoperiodate de lithium IO^6Li^5. — Ce sel renferme un peu d'iodure de lithium, il est d'un blanc jaunâtre, soluble dans l'acide azotique (Rammelsberg) (195), (Langlois) (196).

Combinaisons du lithium avec le soufre. — Le lithium réagit directement sur le soufre en donnant un sulfure impur soluble dans l'eau. Troost (62) a préparé un sulfure de lithium en réduisant le sulfate de lithium par le charbon. On connaît, en outre, un sulfhydrate de sulfure de lithium et des polysulfures.

SULFURE DE LITHIUM $Li^2S = 46,12$ (Li : 30,48; S : 69,51)

Préparation. — Le sulfure de lithium Li^2S s'obtient par la réduction du sulfate par le charbon. Il faut éviter d'employer ce dernier en excès, car, dans ce cas, le sulfure obtenu serait pyrophorique (Troost) (62). Mourlot (197) a réussi à le préparer fondu et cristallisé en soumettant, à la température du four électrique de Moissan, soit le sulfure amorphe, soit un mélange de sulfate de lithium et de charbon.

Propriétés. — Le sulfure de lithium forme de petits cristaux cubiques transparents. Densité de 1,63 à 1,7 (Mourlot). L'eau le dissout en le décomposant avec formation de lithine et de sulfhydrate de sulfure. Ce sulfure est irréductible par l'hydrogène. Le chlore, le brome et l'iode l'attaquent facilement. L'oxygène le convertit vers 300° en sulfate sans dégagement de gaz sulfureux. Les acides et la plupart des oxydants le décomposent avec énergie. Chauffé à très haute température (four électrique Moissan) avec du carbone, il donne du carbure de lithium (Mourlot) (197).

Chaleur de formation : pour $Li^2 + S + nH^2O$: + 115 260^{cal} (Thomsen) (198).

Sulfydrate de sulfure de lithium $LiSH$. — Ce sulfhydrate

1869. — (196) Langlois. An. Ch. Ph. (3)-**34**-264-1852. — (197) Mourlot. An. Ch. Ph. (7)-**17**-510-1899. — (198) Thomsen. Therm. Untersüch. 111-227-1882. — (199) Berzélius. An. Ph. Chem. Pogg.

[P. LEBEAU.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

s'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré sur du carbonate de lithium chauffé au rouge. Il prend aussi naissance quand on soumet une solution de monosulfure à l'action de l'hydrogène sulfuré. C'est une masse saline, très hygroscopique, soluble dans l'eau et dans l'alcool (Berzélius) (199). Chaleur de formation :

$$Li + S + H + nH^2O = LiSH, nH^2O + 66\,120^{cal}$$ (Thomsen) (198).

Bisulfure de lithium $Li^2S^2\,nH^2O$. — Ce produit se dépose en cristaux prismatiques de la solution du sulfure abandonné à l'air (Berzélius) (199).

Polysulfure de lithium. — On ne connaît pas de polysulfure défini mais un produit analogue au foie de soufre signalé par Vauquelin (2).

Hydrosulfite de lithium $Li^2S^2O^4$. — Ce composé a été préparé par Moissan par l'action de l'anhydride sulfureux sur l'hydrure de lithium.

Hyposulfite de lithium $S^2O^3Li^2\,5H^2O$. — Sel incolore, cristallisé, très déliquescent, soluble dans l'eau et dans l'alcool. On l'obtient par double décomposition entre le sulfate de lithium et l'hyposulfite de baryum. Chauffé, ce sel dégage d'abord de l'eau, puis du soufre et laisse, pour résidu, un mélange de sulfure et de sulfate de lithium (Fock et Klüss) (200).

SULFITE DE LITHIUM $SO^3Li^2 = 94,12$ (Li : 14,94; S : 34.07; O : 51,00)

Le sulfite de lithium se produit lorsque l'on fait agir le gaz sulfureux sur le carbonate de lithium en suspension dans l'eau. Par addition d'alcool absolu, on sépare de la solution, ainsi formée, une poudre blanche. La solution aqueuse évaporée fournit des aiguilles brillantes répondant à la formule $SO^3Li^2\,5H^2O$. Ce sel est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il s'oxyde à l'air humide. Sous l'action de la chaleur, il commence par perdre de l'eau et fond ensuite au rouge en donnant un mélange de sulfure et de sulfate. Le sulfite de lithium forme les deux hydrates $SO^3Li^2H^2O$ et $SO^3Li^2\,2H^2O$. Il a la propriété de donner, avec les sulfates de sodium et de potassium, des sels doubles tels que SO^3Na^2. $6SO^3Li^2$, $8H^2O$ et SO^3K^2. SO^3LI^2, H^2O. (Danson (201), (Röhrig) (202).

SULFATE DE LITHIUM $SO^4Li^2 = 110,12$ (Li : 12,77; S : 29,11; O : 58,12)

Le sulfate de lithium anhydre a été peu étudié. Selon Schabus (203) il forme des cristaux hexagonaux, qui d'après Wyrouboff (204) seraient le sel double $SO^4Li^2 + SO^4K^2$. PF : 818° ± 2 (Carnelley) (156), D = 2,210 à 5°,9 (Kremers) (205) et 2,21 à 15° (Brauner) (205 *a*). Chaleur de formation $Li^2 + O^4 + S = SO^4Li^2$ sol. + 333 000 cal, dissous + 359 600 cal. (Thomsen) (205 *b*). Il est insoluble dans l'alcool absolu (Kolbe) (206). L'acide chlorhydrique gazeux et sec le transforme en chlorure au-dessous du rouge (207).

6-459-1826. — (200) Fock et Klüss. Ber. Chem. Gesell. **22**-3099-1889. — (201) Danson. J. Chem. Soc. **2**-205-1849. — (202) Röhrig. J. prak. Chem. (2)-**37**-225 et 251-1888. — (203) Schabus. Jahresb. 323-1854. — (204) Wyrouboff. B. Soc. Min. **3**-200-1880. — (205) Kremers. Jahresb. **10**-67-1857. — (205 *a*) Brauner. Ph. Mag. (5)-**11**-67-1881. — (205 *b*) Thomsen. Therm. Untersüch. **1**-315-1882. — (206) Kolbe. Pharm. Zeit. **34**-312-1889. — (207) Hensgen. Ber.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

SULFATE DE LITHIUM HYDRATÉ $SO^4Li^2H^2O$

Le sulfate de lithium hydraté s'obtient très facilement en saturant l'acide sulfurique par du carbonate de lithium pur. La solution évaporée lentement donne de très beaux cristaux de ce sel. Ces cristaux appartiennent au système du prisme oblique symétrique. Des déterminations cristallographiques ont été faites par Rammelsberg (208), Troost (62) et Traube (209), D = 2,02, (Troost) (62), 2,052 à 21°, 2,056 — 2,066 à 20° (Petterson) (210).

La solubilité de ce sel dans l'eau a été donnée par Kremers (211) :

Température.	0°	20°	45°	65°	100°
100 parties d'eau dissolvent en SO^4Li^2...	55,34	54,56	52,8	50,3	29,4

Wittstein (212) a trouvé 54,6 à 100°.

Étard (213) a montré que la solubilité de ce sulfate est croissante de — 20° à — 10°,5. La formule de solubilité pour ce parcours linéaire restreint est $y = {}^{20}_{10,5} = 18,5 \pm 0,8421\,t$. De — 10° à 100° la solubilité est décroissante et est donnée par l'équation : $y = {}^{10°,5}_{100} = 26,5 - 0,0241\,t$. Nous rappellerons qu'Étard considère la quantité de sel dissoute dans 100 p. de solution saturée à la température considérée. — Au-dessus de 100° la solubilité reste sensiblement constante.

Densité des solutions (Kremers) (214) :

SO^4Li^2 dans 100 parties d'eau. .	6,5	7,4	12,5	15,5	22,6	24,4	29,4
Densité à 19°	1,05	1,06	1,098	1,118	1,167	1,178	1,208

La solution saturée bout à 105° (215). Réfraction atomique $\mu = 0,366$. Réfraction moléculaire $\mu M = 40,3$ (Doumer) (216). Voir aussi pour l'indice de réfraction de la solution aqueuse : Bary (217). Chaleur de dissolution : 5410^{cal} (Thomsen) (218). Le sulfite de lithium se dissout facilement dans l'alcool (Kastner) (219). Sous l'action de la chaleur ce sel perd de l'eau en décrépitant et devient complètement anhydre à 150°.

Le sulfate de lithium ne se combine pas au sulfate de calcium (Ditte) (220). Sa solution ne fournit pas de mélange cristallisé avec les sulfates de sodium et de potassium (Krickmeyer) (221). L'acide chlorhydrique gazeux décompose à froid ce sel avec élévation de température (Hensgen) (207). La chaleur de neutralisation de la lithine par l'acide sulfurique est :

$$SO^4H^2 \text{ diss.} + 2\,LiOH \text{ diss.} = SO^4Li^2 \text{ diss.} + 2H^2O + 31\,300^{cal}.$$

L'hydratation du sulfate anhydre dégage

$$6050^{cal} (218) \text{ ou } 6470^{cal} \text{ à } 6560^{cal} \text{ (Pickering) (222)}.$$

Chem. Gesell. **8**-125-1875. — (208) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **128**-311-1866. — (209) Traube. Jahrb. f. Min. **2**-58-1892. — (210) Petterson. Upsala, Nova Acta. 1874. — (211) Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **95**-468-1855. — (212) Wittstein. Rep. für Pharm. **65**-566-1838. — (213) Etard. C. R. 106-740-1888. — (214) Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **114**-47-1861. — (215) Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **99**-43-1856. — (216) Doumer. C. R. **110**-41-1890. — (217) Bary. C. R. **114**-827-1892. — (218) Thomsen. Therm. Untersuch. **111**-189-1882. — (219) Kastner. Archiv. Kastner **16**-322-1842. — (220) Ditte. C. R. **84**-260-1877. — (221) Krickmeyer. Z. phys. Chem. **21**-53-1894. — (222) Pickering. J. Chem. Soc. 98-1885. —

[P. LEBEAU.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Bisulfate de lithium SO^4LiH. — Le sulfate de lithium, évaporé en présence d'un excès d'acide sulfurique, donne une masse plus fusible que le sel neutre; en reprenant ce produit par l'eau, on obtient, par cristallisation, le sel neutre (Arfvedson)([223]). En dissolvant le sulfate de lithium dans de l'acide sulfurique de densité 1,6 à 1,7, Schultz([224]) a pu obtenir des cristaux de bisulfate. PF = 160°. Suivant Lescœur([225]), ce composé ne se formerait qu'en employant l'acide monohydraté, il se dépose alors en cristaux déliquescents. PF = 120°. Schultze a signalé un autre sulfate acide $(SO^4)^2LiH^5$ qui n'a pu être reproduit par Kolbe([226]), et qui se formerait en dissolvant le sulfate neutre SO^4Li^2 dans 4 parties d'acide sulfurique.

Dithionate de lithium $S^2O^6Li^2 2H^2O$. — Ce composé se produit par double décomposition entre le dithionate de baryum et le sulfate de lithium. Il est isomorphe avec le sel de sodium, très hygroscopique. D = 2,158. Il perd déjà son eau de cristallisation au bain-marie, et donne pour résidu, à la calcination, du sulfate de lithium([227] et [228]).

Combinaisons du lithium et du sélénium. — Fabre([229]) a décrit un séléniure de lithium anhydre impur Li^2Se et un séléniure hydraté $Li^2Se\,9H^2O$. Récemment, Fonzes-Diacon([230]) réussit à préparer le séléniure anhydre pur.

SÉLÉNIURE DE LITHIUM $Li^2Se = 95,16$

Préparation. — Fabre([229]) a obtenu le séléniure de lithium anhydre : 1° par déshydratation du sulfure cristallisé; 2° par la réduction du séléniate de lithium au moyen du charbon; 3° par l'action de l'hydrogène sélénié sur le carbonate de lithium. Dans les circonstances les plus favorables, le produit renfermait seulement 92 pour 100 de séléniure Li^2Se. Fonzes-Diacon a chauffé le séléniate de lithium placé dans une nacelle de platine, dans un courant d'hydrogène. De cette façon, il a recueilli un produit présentant très sensiblement la composition exigée par la formule Li^2Se.

Propriétés. — Ce séléniure présente l'aspect d'une masse fondue blanchâtre, très altérable, tachant fortement les doigts en rouge. Il se transforme facilement en sélénite quand on le chauffe dans l'oxygène. Chaleur de formation : Li sol. + Se métal. = Li Se sol. + 39650[cal].

Séléniure de lithium hydraté $Li^2Se\,.\,9H^2O$. — Ce produit s'obtient en faisant agir le gaz hydrogène sélénié sur la lithine en solution concentrée. On opère dans une atmosphère d'azote. Dans ces conditions,

([223]) Arfvedson. J. Chem. Ph. Schweigger **22**-93-1818 et **34**-214-1822. — ([224]) Schultze. An. Ph. Chem. 153-157-1840. — ([225]) Lescœur. B. Soc. Chim. (2)-**24**-516-1872. — ([226]) Kolbe-Pharm. Zeit. **34**-312-1889. — ([227]) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **128**-311-1865-66. — ([228]) Topsoë et Christiansen. Vidensk. Selsk. Skr. **5**-9-675. — ([229]) Fabre. An. Ch. Ph. (6)-**10**-498-1887. — ([230]) Fonzes-Diacon. Thèse 1901, Montpellier. — ([231]) Berzélius. Traité de

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

l'acide sélenhydrique se dissout sans colorer la liqueur qui laisse bientôt déposer de petits cristaux incolores de séléniure (Fabre).

Les cristaux de séléniure hydraté paraissent appartenir au système du prisme orthorhombique. Ils s'altèrent rapidement à l'air en libérant du sélénium. Ils sont très solubles dans l'eau, et lorsque ce liquide est bien exempt d'oxygène et saturé d'azote, la solution est incolore. Chaleur de dissolution : 6100^{cal} (Fabre) ([229]).

Sélénites de lithium. — On connaît, outre le sel anhydre SeO^3Li^2, les trois sels suivants : $SeO^3Li^2 . H^2O$, SeO^3LiH et $SeO^3LiH . SeO^3H^2$.

Le sélénite anhydre fond au rouge en donnant un liquide jaune qui se transforme par refroidissement en une masse translucide formée de grandes lamelles nacrées (Berzélius) ([231]). Les trois autres composés ont été décrits par Nilson ([232]).

Séléniate de lithium hydraté $SeO^4Li^2H^2O$. — Ce sel cristallise en petites tables clinorhombiques. D'après Petterson ([233]), il est isomorphe avec le sulfate. Il se prépare comme ce dernier. $D = 2,459$. Il se dissout facilement dans l'eau (Topsoë) ([234]).

Tellurites de lithium. — Ces corps sont peu connus. Le tellurite TeO^3Li^2 s'obtient en fondant ensemble l'anhydride tellureux et le carbonate de lithium. Il est soluble dans l'eau. On a en outre signalé les composés $TeO^3Li^2 . TeO^2$ et $TeO^3Li^2 4TeO^2$.

Tellurates de lithium. — Plusieurs tellurates ont été décrits par Berzélius. Ils sont solubles dans l'eau, d'où ils se séparent par évaporation en donnant des masses gommeuses. Le quadritellurate toutefois serait insoluble dans l'eau.

Sulfotellurite de lithium. — On ne connaît qu'un sulfotellurite incristallisable $3Li^2S . TeS^2$.

AZOTURE DE LITHIUM $AzLi^3 = 35,15$ (Li : 60,05; Az : 39,96)

Préparation. — On chauffe le lithium dans un courant d'azote, la combinaison s'effectue avec incandescence au-dessous du rouge. Le métal est placé dans une nacelle de fer (Ouvrard) ([100]). Guntz ([235]) conseille de chauffer doucement et dans un courant très lent d'azote pour éviter l'attaque de la nacelle.

Propriétés. — L'azoture de lithium est un produit de couleur foncée, d'un brun rouge. Il n'a pu être obtenu pur jusqu'ici. Il renferme, soit du fer provenant de la nacelle où s'est effectuée la réaction, soit du métal libre. L'argent, le platine, le charbon sont encore plus attaqués que le fer.

L'eau décompose l'azoture de lithium en donnant de la lithine et du gaz ammoniac. Chauffé fortement dans un courant d'hydrogène, il se

Chim. 3-495-1851. — ([232]) Nilson. B. Soc. Chim. (2)-21-253-1874. — ([233]) Petterson. Ber. Chem. Gesell. 9-1678-1876. — ([234]) Topsoë. Selens. Salte. Kopenhagen. 15-1870. — ([235]) Guntz.

[P. LEBEAU.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

transforme en hydrure, sa chaleur de formation est en effet inférieure à celle de ce composé : $Li + Az^5 = LiAz^5 + 49500^{cal}$ (Guntz) ([235]). Chauffé avec certains chlorures métalliques, il donne du chlorure de lithium et un azoture du métal du chlorure employé (Guntz) ([235]).

Azothydrate de lithium. — L'azothydrate de lithium s'obtient en saturant l'acide azothydrique par de la lithine. Il forme des aiguilles hygroscopiques solubles dans l'alcool et dans l'eau (Demois, Bénédict et Gill) ([236 a]).

AMIDURE DE LITHIUM $AzH^2Li = 23,09$ (Li : 30,45 ; H : 8,75 ; Az : 60,80)

Ce composé a été préparé par Titherley ([237]) en faisant réagir le gaz ammoniac sur le lithium. Si l'on chauffe doucement ce métal dans un courant de gaz ammoniac, il commence par fondre et s'attaque superficiellement, puis, il se produit un boursouflement de la masse suivi d'une incandescence assez vive. On élève ensuite progressivement la température jusqu'à 400° pour obtenir une transformation complète du lithium. Moissan a obtenu ce composé, à l'état cristallisé, dans la décomposition lente du lithium ammonium.

L'amidure de lithium est une masse incolore dans laquelle on distingue de belles aiguilles transparentes (Titherley) ; il peut être obtenu en petits cristaux brillants peu solubles dans l'ammoniac liquide (Moissan). Ses réactions chimiques sont semblables à celles des amidures de potassium et de sodium.

LITHIUM AMMONIUM $AzH^3Li = 24,07$

Historique. — Seely a constaté que le lithium donnait, avec le gaz ammoniac liquéfié, un liquide bleu, mais que ce métal était cependant moins soluble dans ce liquide que le potassium et le sodium. Moissan ([238]) a montré que le lithium fixe, dès la température ordinaire et même jusqu'à 70°, le gaz ammoniac, en donnant un liquide bleu très foncé, à reflets mordorés, qui, sous la pression atmosphérique, correspond sensiblement à la formule $AzH^3Li.\ 2AzH^2$. Ce savant a en outre établi que ce liquide renfermait le composé AzH^3Li ou lithium ammonium ([238]).

Préparation. — On introduit dans un tube de verre, relié à une pompe à mercure, une certaine quantité de lithium métallique, puis à l'aide du robinet à trois voies de la pompe, on fait arriver du gaz ammoniac dans ce tube, après avoir préalablement fait le vide. La combinaison se produit instantanément. On refroidit à — 70° pour liquéfier une certaine quantité d'ammoniac, afin d'assurer la transformation totale du lithium. On laisse ensuite dégager lentement l'excès de gaz sous la pression atmosphérique. Lorsque le dégagement a cessé, on continue l'élimination

C. R. **123**-995-1896. — ([235]) Guntz. C. R. **135**-758-1902. — ([236 a]) Dennis-Benedict et Gill. J. Am. Chem. Soc. **20**-225-1898. — ([237]) Titherley. J. Chem. Soc. **65**-504-1894 et Chem. N. **69**-145-1894. — ([238]) Moissan. C. R. **127**-685-1898. — ([239]) Moissan. C. R. **133**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

du gaz à l'aide de la pompe jusqu'à formation d'un anneau métallique persistant. A ce moment, on scelle le tube qui renferme alors le composé AzH^3Li (Moissan).

PROPRIÉTÉS. — Le lithium ammonium est un solide de couleur mordorée, moins soluble dans l'ammoniac liquide que le sodammonium. Il prend feu au contact de l'air. L'eau se décompose en donnant de l'hydrogène, de la lithine et de l'ammoniac. Le lithium ammonium en solution ammoniacale, avec ou sans pression se transforme lentement en amidure. Sous l'action du vide et à une température de $+50^0$ à $+60^0$, le lithium ammonium se décompose en laissant du lithium cristallisé, si la décomposition est lente, le métal est souillé d'un peu d'amidure. Le lithium ammonium réagit sur le chlorure d'ammonium en solution dans l'ammoniac liquide à -70^0 en donnant du sulfure de lithium et libérant de l'hydrogène et de l'ammoniac en proportion correspondant à la formule AzH^3+H (Moissan) ([259]).

Azotite de lithium $AzO^2Li\,{}^1/_2H^2O$, — Ce sel a été obtenu par Lang ([240]) par double décomposition entre le chlorure de lithium et l'azotite d'argent. C'est une masse cristalline, déliquescente, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

AZOTATE DE LITHIUM $AzO^3Li = 69,07$ (Li : 10,18 ; Az : 20,33 ; O : 69,49)

Le nitrate de lithium a été étudié par un assez grand nombre d'auteurs. Il fut préparé d'abord par Arfvedson ([2]), puis par Rammelsberg ([154]). Il s'obtient, avec facilité, par saturation de l'acide azotique au moyen du carbonate de lithium ou de la lithine.

C'est un sel qui cristallise anhydre à la température de 15°, en rhomboèdres. Sur certains cristaux, les arêtes latérales sont remplacées par les faces du prisme hexagonal. Il est isomorphe avec le nitrate de sodium. $D = 2,442$ à 15° (Troost) ([62]), 2,354 à 17°,5 (Kremers) ([241]). $PF = 264^0$ (Carnelley). La solubilité dans l'eau a été déterminée par Kremers.

Température.	0°	20°	40°	70°	100°	110°
AzO^3Li dans 100 parties d'eau.	48,5	75,7	169,4	196,1	227,5	256,4

La solution saturée bout au-dessus de 200°.

Densité des solutions (Kremers) ([214]).

Sel anhydre dans 100 part. d'eau	12,7	14,2	26,4	41,8	54,8	57,5	77,4	79,4
Densité.	1,069	1,077	1,134	1,197	1,145	1,255	1,515	1,519

Réfraction optique de la solution étendue $\mu = 290$ et réfraction moléculaire $\mu M = 20,1$ (Doumer) ([216]).

Il donne facilement des solutions sursaturées ([242]). Ce sel se dissout dans l'alcool absolu. Voir pour la conductibilité des solutions, Jones et

714 et 771-1901. — ([240]) LANG. An. Ph. Chem. Pogg. **118**-28-1865. — ([241]) KREMERS. An. Ph. Chem. Pogg. **99**-445-1856. — ([242]) KREMERS. An. Ph. Chem. Pogg. **92**-520-1854. — ([243]) HARRY JONES et LINDSAY. Am. Chem. J. **28**-329-1902. — ([244]) SCHULTZE. Jahresb. 229-

[P. LEBEAU.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Sondsay[243]. Une partie de sel se dissout dans 200 parties d'acide azotique monohydraté (Schultze)[244]. Suivant Ditte[245], la solubilité à 76° est de 0,8 pour 100.

L'azotate de lithium ne forme pas de cristaux mixtes avec l'azotate de sodium (Krickmeyer)[221]. Il ne donne pas de composés définis avec l'azotate d'argent (Ditte)[246]. Il serait moins facilement réduit par les bactéries dénitrifiantes que les nitrates alcalins [246a].

Azotate de lithium hydraté $AzO^3Li.3H^2O$. — Troost[62] a indiqué que les solutions d'azotate de lithium laissent déposer, au-dessous de 10°, l'hydrate $AzO^3Li^2.2^1/_2H^2O$. Ce sel n'a pu être obtenu par Dott[247] qui, à 18°, a isolé l'hydrate à $3H^2O$. Ce dernier forme de longs prismes transparents. $PF = 29°88$ [247a]. Chaleur de dissolution dans l'eau [248]. AzO^3Li + eau : $+300^{cal}$. Chaleur de dissolution dans l'alcool [248a], AzO^3Li + alcool : $+4650^{cal}$. Chaleur de formation de l'azotate anhydre [218] : Az + O^3 + Li anhydre : $+111400^{cal}$; dissous 111700^{cal}.

Phosphure de lithium. — Le lithium s'unit directement au phosphore pour donner un phosphure brun qui, au contact de l'eau, dégage de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

Hypophosphite de lithium $PO^2H^2Li + H^2O = 90,05$. — Sel préparé par Rammelsberg[249] par double décomposition avec le sel de baryum. Il forme des cristaux monocliniques transparents.

Phosphite de lithium $PO^3H^2Li = 88,05$. — Ce phosphite acide s'obtient en saturant une solution d'acide phosphoreux par de la lithine. Il cristallise en liqueur sirupeuse (Amat).

Hypophosphate de lithium. — Précipité blanc cristallin qui se produit lorsque l'on traite une solution de carbonate de lithium par une solution d'acide phosphorique (Salzer)[251].

ORTHOPHOSPHATE DE LITHIUM $PO^4Li^3H^2O = 125,09$

Préparation. — L'orthophosphate de lithium peut être obtenu en traitant le carbonate de lithium par l'acide phosphorique ou en précipitant un sel de lithium par le phosphate d'ammonium ou de sodium [252-254]. Mayer [255] a précisé les conditions de formation de ce sel : On mélange une solution de sulfate de lithium avec une solution de phosphate de sodium ordinaire, on fait ensuite bouillir la liqueur après l'avoir additionnée de soude caustique jusqu'à réaction alcaline, ce qui

1869. — [243] Ditte. An. Ch. Ph. (5)-**18**-542-1879. — [246] Ditte. An. Ch. Ph. (6)-**8**-425-1886. — [246a] Ampola et Ulpiani. Gazzet. Ch. Ital. **29**-49-1900. — [247] Dott. Pharm. J. **53**-215-1893. — [247a] Donnan et Burt. Proc. Chem. Soc. **19**-37-1903. — [248] Thomsen. Therm. Unters. **111**-199 et 227-1882. — [248a] Pickering. Jahresb. 322-1888. — [249] Rammelsberg. Monatsb. Acad. Berlin 416-1872. 1872. — [250] Amat. An. Ch. Ph. (6)-**24**-509-1891. — [251] Salzer. An. Chem. Pharm. Lieb. **124**-28-1862. — [252] Gmelin. An. Ph. Gilbert. **62**-399-1819 et **64**-371-1820. — [253] Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. 66-79-1845. — [254] Berzelius. Traité de Chimie **3**-49-1851. — [255] Mayer. An. Chem. Pharm. Lieb. **98**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

permet une précipitation presque complète du phosphate de lithium. Après refroidissement lent, on recueille le phosphate qui est formé d'une poudre blanche cristalline. En employant une solution de l'un quelconque des phosphates de potassium, Ouvrard ([256]) a obtenu l'orthophosphate de lithium bien cristallisé, en prismes appartenant au système orthorhombique. Par fusion du phosphate amorphe, avec le chlorure de lithium et en reprenant ensuite le produit par l'eau, De Schulten ([257]) a séparé des tables rhombiques de ce phosphate.

Propriétés. — L'orthophosphate de lithium est une poudre blanche cristalline peu soluble dans l'eau : une partie se dissout dans 2559 parties d'eau (Mayer) ([255]). Il est beaucoup plus soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique (Troost a utilisé cette propriété pour faire cristalliser ce sel) et pour les solutions de sels ammoniacaux ([62]). Il est également facilement dissous par les acides étendus. D à $15^0 = 2{,}41$ (De Schulten) ([257]). A 100^0, il perd complètement son eau d'hydratation.

Phosphate acide de lithium PO^4LiH^2. — Ce sel se forme quand on traite le carbonate de lithium par un excès d'acide phosphorique. Après séparation du phosphate neutre précipité tout d'abord, la solution filtrée, évaporée, abandonne des cristaux de ce sel acide. Il peut encore être préparé en évaporant un mélange de solutions d'acétate de lithium et d'acide phosphorique. Il prend naissance également dans la dissolution du phosphate neutre dans les acides nitrique ou chlorhydrique. C'est un sel à réaction acide donnant des cristaux déliquescents qui, à 200^0, perdent une molécule d'eau en donnant le pyrophosphate $P^2O^7Li^2H^2$ et finalement du métaphosphate (Rammelsberg) ([258]). $D = 2{,}461$ (Merling) ([259]).

Métaphosphates de lithium. — La déshydratation, par voie de fusion du phosphate PO^4LiH^2, semble donner plusieurs métaphosphates. Tammann ([260]) obtient notamment un produit cristallisé insoluble dans l'eau qui se sépare de la masse fondue sous forme de prismes. Ces métaphosphates paraissent former des composés doubles avec les sels alcalins.

Pyrophosphates de lithium. — Ils ont été préparés par Rammelsberg ([261]). Le sel neutre $P^2O^7Li^4.2H^2O$ se produit lorsque l'on traite la solution de chlorure de lithium par une solution de pyrophosphate de sodium. Le précipité est dissous dans l'acide acétique et on provoque une nouvelle précipitation par l'alcool. Nous avons vu plus haut que le sel acide $P^2O^7Li^2H^2$ se forme dans la décomposition du phosphate acide par la chaleur ([261 a]).

Phosphoiodate de lithium $P^2O^5.5Li^2O.18I^2O^5.IH^2O$. — Chrétien ([262]) obtient ce sel complexe en dissolvant le phosphate de lithium dans

195 et An. Ch. Ph. (5)-**47**-288-1856. — ([256]) Ouvrard. C. R. **110**-1333-1890. — ([257]) De Schulten. B. Soc. Ch. (3)-**1**-479-1889. — ([258]) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. (2)**16**-694-1882. — ([259]) Merling. B. Soc. Ch. (2)-**34**-687-1888. — ([260]) Tammann. J. prakt Chem. (2)-**45**-417-1892. — ([261]) Rammelsberg. Monatsh. Acad. Berlin 18-1883. — ([261 a]) Nahnsen et Cuno. An. Chem. Pharm. Lieb. 182-165-1876. — ([262]) Chrétien. An. Ch. Ph. (7)-**15**-395-1898. — ([263]) Le-

[P. LEBEAU.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

l'acide phosphorique bouillant, puis, en ajoutant peu à peu de l'anhydride iodique en quantité suffisante pour former l'acide phosphoiodique. Le sel cristallise, par refroidissement, en lamelles prismatiques terminées par des biseaux.

ARSÉNIURE DE LITHIUM $AsLi^3 = 96,09$ (Li : 21,95; As : 78,05)

PRÉPARATION. — L'arséniure de lithium a été obtenu par Lebeau ([265]) dans la réduction, au four électrique, de l'arséniate de lithium par le charbon. Ce composé a encore pu être préparé en électrolysant un mélange de chlorure de potassium et de chlorure de lithium fondu avec une cathode d'arsenic.

PROPRIÉTÉS. — L'arséniure de lithium, provenant de l'une ou l'autre de ces préparations, est un produit fondu à texture cristalline et d'une coloration brune. Lorsqu'on l'examine au microscope, sous une faible épaisseur, il est transparent et rouge brun. Ce corps est très facilement attaqué par le fluor, le chlore, le brome et l'iode. Il brûle dans l'oxygène au-dessous du rouge avec un vif éclat. Le produit obtenu par électrolyse est très pur. Il décompose l'eau, en donnant de l'hydrogène arsenié, mélangé d'hydrogène libre. Avec l'acide chlorhydrique étendu, l'hydrogène arsenié dégagé est absolument pur.

L'arséniure de lithium se combine au gaz ammoniac liquéfié en donnant une combinaison soluble dans ce liquide.

Arséniate de lithium $AsO^4Li^3{}^1/_2H^2O = 169,09$. — Précipité blanc qui prend naissance quand on ajoute de l'ammoniaque à la solution de carbonate de lithium dans l'acide arsénique aqueux. Il peut cristalliser par fusion avec le chlorure de lithium. La densité à 15° est 3,07 (De Schulten) ([264]).

Arséniate acide de lithium $AsO^4LiH^2{}1^1/_2H^2O = 175,05$. — Ce sel se dépose à l'état cristallisé pendant l'évaporation des eaux mères du composé précédent. Il fournit des cristaux rhomboédriques.

Sulfoarséniate de lithium. — Berzélius ([264 a]) a décrit deux sulfarséniates et un sulfarsénite de lithium.

ANTIMONIURE DE LITHIUM $SbLi^3 = 141,09$ (Li : 14,95; Sb : 85,05)

PRÉPARATION. — Le lithium s'unit à l'antimoine avec un grand dégagement de chaleur, mais la réaction est trop violente pour être utilisée à la préparation de l'antimoniure. Lebeau ([104]), qui a, pour la première fois, préparé ce composé, l'obtient en combinant l'antimoine au lithium au moment même de la production électrolytique de ce métal. Il utilise l'antimoine, comme cathode, dans un bain formé de mélanges à poids égaux

BEAU. C. R. **129**-49-1899 et B. Soc. Ch. (3)-27-2541902. — ([264]) DE SCHULTEN. B. Soc. Ch. (3)-**1**-479-1889. — ([264 a]) BERZÉLIUS. Traité de chimie. 1831 — ([265]) RAMMELSBERG. Z. anorg.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

des chlorures de lithium et de potassium. Cet antimoniure de lithium prend encore naissance dans l'action du lithium ammonium sur l'antimoine (104).

Propriétés. — L'antimoniure, préparé par électrolyse, se présente sous forme d'une masse fondue très cristalline d'un gris ardoisé. Finement pulvérisé, il possède une certaine transparence avec une coloration rouge brun. Préparé au moyen de l'antimoine et du lithium ammonium, il est amorphe et d'un brun grisâtre. D à $17^0 = 5,2$. Il est beaucoup moins fusible que ses constituants; sa température de fusion est, en effet, supérieure à 950°. C'est un corps très facilement attaquable par la plupart des métalloïdes. Il décompose l'eau à la température ordinaire en donnant de l'hydrogène pur et une masse floconneuse noire d'antimoine. En présence d'acide chlorhydrique, il se dégage un mélange d'hydrogène et d'hydrogène antimonié (Lebeau) (104).

Fluorure d'antimoine et de lithium $SbF^5LiF. = 203,05$. — Ce composé prend naissance par union directe des deux composants. Il est soluble dans l'eau sans décomposition. On connaît le sel acide $SbF^5LiF.HF$ (Stein) (266).

Antimoniate de lithium $SbO^3Li = 175,09$. — Ce sel se produit en saturant l'acide triantimonique par la lithine à chaud (Delacroix) (267), et aussi, dans l'action du fluorure de lithium sur l'antimoniate de potassium. Le sel hydraté $SbO^3Li\,3H^2O$ a été décrit par Beilstein et Bläse (268). On peut obtenir un métaantimoniate en traitant un sel de lithium par le sel correspondant de potassium.

Vanadates de lithium. — Le vanadate neutre de lithium, $VO^3Li.2H^2O$ (métavanadate) s'obtient quand on fait bouillir un mélange équimoléculaire d'acide vanadique soluble et de carbonate de lithium. La liqueur incolore cristallise lentement, en aiguilles soyeuses, après évaporation dans le vide. Si, à la solution de ce sel, on ajoute de l'acide acétique jusqu'à acidité, la liqueur prend une teinte rouge grenat. En évaporant de nouveau dans le vide, on obtient de beaux cristaux à reflets dorés du bivanadate $V^4O^{11}Li^2 + 12H^2O$; par concentration à chaud, il se produit des paillettes minces d'un rouge plus orangé renfermant seulement $8H^2O$.

L'acide vanadique, étant employé en excès par rapport au carbonate de lithium, il se produit une liqueur rouge qui, concentrée fortement, donne, après quelques jours, le composé plus acide $V^6O^{17}Li^4 + 16H^2O$.

Tous ces sels hydratés perdent leur eau sans fondre en devenant d'un rouge brun foncé; puis, sous l'action d'une température plus élevée, ils donnent le sel anhydre fondu et cristallin.

L'emploi, pour une molécule d'acide vanadique, d'une molécule de carbonate de lithium et de lithine de façon à obtenir une liqueur alcaline, per-

Chem. **1**-415-1862. — (266) Stein. Chem. Zeit. **13**-357-1889. — (267) Delacroix. B. Soc. Ch. (3)-**25**-289-1901. — (268) Beilstein et Bläse. Ber. Chem. Gesell. **22**-530-1889. — (269) Ditte.

[P. LEBEAU.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

met d'obtenir un sel ayant pour formule $V^2O^7Li^4.6H^2O$ (pyrovanadate) qui se présente en aiguilles blanches soyeuses. Les eaux mères de ce sel concentrées davantage fournissent un composé plus basique $VO^4Li^3\,5H^2O$ (Ditte) ([269]). Rammelsberg ([270]) avait préparé le sel anhydre VO^4Li^3 (orthovanadate) par fusion d'un mélange d'une molécule d'anhydride vanadique pour 3 molécules de carbonate de lithium.

Enfin, la liqueur rouge que l'on obtient en saturant du carbonate de lithium avec un excès d'acide vanadique versée dans une solution concentrée et chaude de lithine caustique, donne, presque immédiatement, un dépôt blanc de cristaux transparents microscopiques d'un vanadate $V^2O^9Li^8H^2O$ qui, abandonnés au sein de la liqueur où ils ont pris naissance, se transforment en beaux cristaux rhomboédriques du sel plus hydraté $V^2O^9Li^8.14H^2O$ (Ditte).

Borates de lithium. — Arfvedson ([1]) a préparé un borate de lithium en saturant l'acide borique dissous par du carbonate de lithium. Le sel cristallise pendant l'évaporation : c'est le biborate de lithium $2B^2O^5Li^2O$. Il fond en donnant un verre très limpide. Gmelin a décrit un autre borate, plus acide, moins soluble dans l'eau et fournissant à l'évaporation une masse gommeuse. Filsinger ([271]) a pu caractériser depuis, en étudiant l'action de l'acide borique en solution sur des proportions variables de carbonate de lithium, les trois sels suivants : $2B^2O^5.Li^2O.5H^2O$; $5B^2O^5Li^2O\,6H^2O$ et $4B^2O^5Li^2O\,10H^2O$.

En fondant l'acide borique avec le carbonate de lithium, Le Chatelier ([272]) a obtenu un borate monobasique qui se présente en lamelles nacrées du système triclinique. Par l'action de l'eau sur le sel anhydre, il a pu préparer le sel hydraté $B^2O^5Li^2O\,16H^2O$. $D = 1{,}597$ à $14°{,}7$. PF : $47°$. Il est soluble dans l'eau. La solubilité croît rapidement avec la température jusqu'au point de fusion du sel cristallisé. Abandonné à l'air libre, ce composé s'effleurit lentement. Plus récemment, ce même auteur ([273]) a pu obtenir un sel plus acide $4B^2O^5Li^2O$ en fondant une molécule de carbonate de lithium avec 6 molécules d'anhydride borique, et maintenant ensuite la masse, pendant une heure, entre $500°$ et $600°$ pour produire la dévitrification. On reprend par l'eau, le borate reste sous forme de cristaux prismatiques insolubles. — Pour le rôle de l'acide borique dans les verres renfermant du lithium, voir Grenet ([274]).

Combinaisons du lithium avec le carbone. — On connaît le carbure de lithium C^2Li^2 et son composé acétylénique $C^2Li^2C^2H^2$ et, en outre, le dérivé ammoniacal $C^2Li^2C^2H^2\,2AzH^3$. Ces différents composés ont été découverts par Moissan.

C. R. **104**-1170-1887. — ([270]) Rammelsberg. Ber. Chem. Gesell. 1676-1885. — ([271]) Filsinger. Jahresb. 225-1876. — ([272]) Le Chatelier. B. Soc. Ch. (3)-**17**-585-1897. — ([273]) Le Chatelier. B. Soc. Enc. **97**-2520-1899 et B. Soc. Ch. (3)-**21**-55-1898. — ([274]) Grenet. C. R. **123**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

CARBURE DE LITHIUM $C^2Li^2 = 38{,}06$ (Li : 56,96; C : 65,06)

Préparation. — Moissan l'a obtenu, pour la première fois, en chauffant au four électrique, un mélange de charbon et de carbonate de lithium dans les proportions indiquées par l'égalité $CO^3Li^2 + 4C = C^2Li^2 + 3CO$. La réduction se produit violemment, puis d'abondantes vapeurs métalliques se dégagent, on arrête alors la chauffe. Avec un courant de 350 ampères sous 50 volts, la durée de l'expérience est de 10 à 12 minutes. Ce carbure prend aussi naissance en chauffant le lithium dans l'acétylène (Moissan) [275]. Il se forme encore dans l'action directe des diverses variétés de carbone sur le métal et aussi lorsque l'on chauffe le lithium dans un courant d'oxyde de carbone, d'anhydride carbonique ou d'éthylène (Guntz) [276].

Propriétés. — Le carbure de lithium se présente sous forme d'une masse cristalline blanche, comparable à un chlorure alcalin fondu. $D = 1{,}65$ à 18° (Moissan) [275]. Le carbure de lithium se dissocie plus facilement, sous l'influence de la chaleur, que le carbure de calcium. Cette dissociation se produit à une température intermédiaire entre les températures de dissociation du carbure de sodium et des carbures alcalino-terreux (Moissan) [277]. D'après Guntz [278], elle est rapide dans le vide au rouge vif.

Le fluor, le chlore, le brome et l'iode attaquent très facilement le carbure à froid pour les deux premiers, et, sous l'action d'une faible élévation de température, pour les deux autres. Il est également décomposé, au-dessous du rouge sombre, par l'oxygène, la vapeur de soufre et la vapeur de sélénium. C'est un réducteur très énergique. A froid, il réagit sur l'eau avec production de lithine et d'acétylène pur; 1 kilogramme de carbure fournit 587 litres d'acétylène (Moissan) [275]. La chaleur de formation du carbure de lithium a été déterminée par Guntz. C^2. diamant $+ Li^2$ sol $= C^2Li^2$ sol $+ 11\,300^{cal}$. Chauffé avec du chlorure de lithium fondu, le carbure donne du sous-chlorure Li^2Cl et du charbon (Guntz) [278].

Acétylure de lithium ammoniacal $C^2Li^2C^2H^2 2AzH^3$. — En faisant réagir l'acétylène sur le lithium ammonium, Moissan [279] a observé la formation d'un composé blanc cristallisé en rhomboèdres, répondant à la formule $C^2Li^2.C^2H^2.2AzH^3$. C'est un corps très altérable, décomposable par l'eau avec incandescence. Il brûle dans le chlore, le gaz carbonique et l'anhydride sulfureux. Il se dissocie facilement à la température ordinaire dans l'air sec ou dans un courant d'hydrogène, en laissant du carbure de lithium très divisé C^2Li^2, qui réagit sur l'eau avec incandescence.

891-1896. — [275] Moissan. C. R. **122**-562-1896. — [276] Guntz. C. R. **123**-1273-1896. — [277] Moissan. An. Ph. Ch. (7)-**16**-150-1899 et C. R. **127**-911-1898. — [278] Guntz. C. R. 126-1866-1898. — [279] Moissan. C. R. **127**-911-1898. — [280] Varet. C. R. **121**-598-1895. —

[P. LEBEAU.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

MONOMÉTHYL-LITHIUM AMMONIUM AzH^2CH^3Li

Ce composé, découvert par Moissan ([281]), se forme lorsque l'on fait agir le lithium sur la monométhylamine près de son point de liquéfaction. Il se produit une coloration d'un bleu foncé, qui est une solution de monométhyl-lithium ammonium comparable à celle que donne le gaz ammoniac liquéfié avec les métaux ammoniums.

Pour préparer le composé répondant à la formule AzH^2CH^3Li, on dissout à $-20°$ le lithium dans un excès de monométhylamine, puis on laisse la température s'élever de manière à volatiliser l'excès de base, on fait ensuite le vide jusqu'à formation d'un anneau de lithium métallique persistant.

Le lithium monométhylammonium est solide à la température ordinaire et possède, comme le lithium ammonium, un aspect mordoré, mais d'un éclat un peu moins vif. A la température ordinaire, il est stable, sa tension de dissociation est inférieure à la pression atmosphérique. Sous l'action du vide ou d'une élévation de température, il laisse des cristaux de lithium très brillants. Mélangé à l'éther anhydre, il donne une solution bleue parfaitement stable (Moissan) ([281]).

CARBONATE DE LITHIUM $CO^3Li^2 = 74,06$ (Li : 18,98; C : 16,20; O : 64,81)

Historique. — Le carbonate de lithium est le sel le plus important de ce métal. Il sert, en effet, de base à la préparation de la plupart de ses composés. Son étude remonte à la découverte même du lithium. C'est sous forme de carbonate que le lithium est le plus souvent séparé des minéraux qui le contiennent, aussi décrirons-nous ici les différents procédés d'extraction du lithium.

Préparation du carbonate de lithium à partir des minerais. — Les procédés d'extraction varient suivant la nature du minéral lithinifère à traiter. Certains minéraux sont directement attaquables par les acides, d'autres, au contraire, exigent une fusion préalable. Nous choisirons comme type des premiers la triphylline et comme type des seconds les lépidolithes.

1° Traitement de la triphylline. — La triphylline ou triphylite est un phosphate de fer, de manganèse et de lithium renfermant de 8 à 9 pour 100 de ce dernier métal. Ce minéral est facilement attaqué par les acides.

Muller ([282]) a indiqué le procédé suivant : le minéral, grossièrement pulvérisé, est dissous dans l'acide chlorhydrique concentré. On additionne la solution ainsi obtenue d'acide azotique pour peroxyder le fer, puis une certaine quantité de perchlorure de fer. On évapore ensuite à siccité. Après dessiccation complète, on épuise par l'eau bouillante qui laisse le

([281]) Moissan. C. R. **128**-26-1899. — ([282]) Muller. An. Pharm. **85**-251-1853 et An. Ch. Ph.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

phosphate de fer et dissout les chlorures de manganèse et de lithium et le chlorure de fer en excès. La liqueur est traitée par le sulfure de baryum qui précipite le manganèse. Le baryum est ensuite éliminé par l'acide sulfurique. Le sel de lithium, qui reste en solution, est purifié de la façon suivante : après une nouvelle évaporation à sec, on chauffe avec une quantité suffisante d'acide oxalique cristallisé. On fait ainsi de l'oxalate de lithium qui se transforme en carbonate. On peut, à la place de ce traitement à l'acide oxalique, additionner la solution de sel de lithium d'acide azotique, de façon à transformer le chlorure en azotate. Ce dernier sera ensuite calciné avec de la tournure de cuivre. La lithine caustique sera extraite par l'eau bouillante, puis saturée par un courant d'acide carbonique. En maintenant à l'ébullition, il se précipitera du carbonate de lithium pur.

Fuchs ([283]) provoque d'abord la précipitation du phosphate de fer à l'aide de l'ammoniaque, puis celle du manganèse par le sulfhydrate d'ammoniaque.

2° Traitement des lépidolithes. — De nombreux traitements ont été décrits, en vue de l'extraction du lithium, des lépidolithes et autres minerais peu attaquables ou inattaquables par les acides. Ces procédés d'extraction diffèrent surtout par le choix du moyen de désagrégation du minéral. Il faut, en effet, généralement procéder à une fusion du silicate à traiter avec une substance susceptible de produire une matière facilement attaquable par les acides. Un certain nombre d'auteurs ont utilisé une fusion préalable avec de la chaux vive ([284-290]) seule ou additionnée de carbonate de calcium et de chlorhydrate d'ammonium ([291-294]). Troost ([62]) fond le lépidolithe pulvérisé avec un mélange de carbonate de baryum, de sulfate de baryum et de sulfate de potassium. La baryte peut être remplacée par la chaux. Hauer emploie également le sulfate de chaux comme fondant. Citons encore parmi les fondants proposés : la litharge ([296]), le sulfate de fer ([283]), le fluorure de calcium. Enfin, le minéral, après avoir été fondu ou même simplement étonné, peut être directement repris par l'acide sulfurique ([298-303]). L'attaque, au moyen d'un courant de chlore en présence de charbon, a été indiquée par Setterberg ([304]).

Quel que soit le procédé suivi pour la désagrégation du minerai, on obtient finalement une solution aqueuse qui renferme, outre les sels de

(5)-**45**-350-1855. — ([283]) Fuchs. J. prakt. Chem. **5**-319-1835. — ([284]) Arfvfsdron. An. Ch. Ph. (2)-**21**-110-1822. — ([285]) Berzélius. Traité de Chimie **2**-317-1831. — ([286]) Regnault. Traité de Chimie (5e édition) **2**-204. — ([287]) Werner. J. prakt. Chem. **12**-55-1837. — ([288]) Mitscherlich. Traité de Chimie **2**-85. — ([289]) Lunglmayer. Polyt. J. Dingler 171-293-1864. — ([290]) Gmelin. An. Ph. Gilbert **44**-371-1820. — ([291]) Mallet. Am. J. Sc. (2)-**22**-349-1856. — ([292]) Kraut. Handb. anorg. Ch. Gmelin, Kraut **11**-234-1897. — ([293]) Smiths. An. Pharm. Ch. Liebig. **159**-82-1871. — ([294]) Allen. Sc. Am. J. (2)-**34**-367-1862. — ([295]) Hauer. J. prakt. Chem. **95**-148-1865. — ([296]) Quenneville. J. Pharm. Ch. (2)-**16**-194-1830. — ([297]) Stolba. Jahresb. 307-1870. — ([297 a]) Lecoq de Boisbaudran. B. Soc. Ch. (2)-**17**-551. — ([298]) Schrötter. J. prakt. Chem. **93**-275-1864. — ([299]) Peterson. Polyt. J. Dingler **224**-176-1877. — ([300]) Filsinger. Ar. der Pharm. (3)-**8**-200-1876. — ([301]) Mierzinski. B. Soc. Ch. (2)-**12**-349-1869. — ([302]) Reichart. Polyt. J. Dingler 172-447. — ([305]) Joss. J. prakt. Chem. **1**-159-1834

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

lithium, des sels de fer, d'aluminium, de calcium et d'autres bases alcalines ou alcalino-terreuses. L'aluminium, le fer et la magnésie sont généralement éliminés à l'aide d'un lait de chaux, ou encore au moyen de l'hydrate ou du sulfure de baryum. La chaux peut ensuite être séparée sous forme d'oxalate et la baryte à l'état de sulfate. Il reste, dans la solution, des sulfates ou des chlorures de lithium et des autres métaux alcalins. Il est avantageux de transformer tous les sels en chlorure au moyen du chlorure de baryum. Les chlorures desséchés sont épuisés par l'alcool concentré qui dissout le chlorure de lithium. On peut aussi enlever ce dernier à l'exclusion de la plus grande partie des autres chlorures alcalins, en se basant sur la propriété que possède la solution d'acide chlorhydrique de le dissoudre abondamment alors que les autres chlorures sont à peine solubles. Le chlorure de lithium impur, ainsi obtenu, sera ensuite précipité par le carbonate de sodium ou le carbonate d'ammonium à l'ébullition. On obtient ainsi du carbonate de lithium impur qui renferme, outre une petite quantité d'autres métaux alcalins, de la magnésie, de la chaux et parfois aussi un peu d'oxyde de fer et d'aluminium.

Purification du carbonate de lithium. — La purification du carbonate de lithium a été soigneusement étudiée par Stas ([127]). Voici le procédé qu'il a suivi pour obtenir un carbonate très pur, devant servir à la détermination du poids atomique du lithium. Le carbonate impur, mis en suspension dans 10 fois son poids d'eau, est traité par l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à dissolution du précipité. A travers le liquide ainsi obtenu, qui renferme encore du carbonate dissous non décomposé, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré et on l'abandonne à la lumière solaire, dans un flacon bouché, jusqu'à complète décoloration. La solution est portée ensuite à l'ébullition, ce qui détermine la précipitation d'un peu de carbonate de lithium et de carbonate de magnésium. On élimine le restant du magnésium avec de l'hydrate de baryum et la chaux par de l'oxalate d'ammonium. Toute la liqueur est ensuite évaporée à siccité dans une capsule de platine et le résidu est fondu. On reprend alors par la plus petite quantité possible d'alcool anhydre, additionné de son volume d'éther. La solution est maintenue deux heures dans un mélange de glace et de sel et décantée pour séparer les chlorures de potassium et de sodium.

Le liquide est évaporé dans une cornue de platine. Le résidu, repris par un peu d'eau, fournit une solution concentrée de chlorure de lithium que l'on précipite par du carbonate biammonique. Le carbonate de lithium, ainsi préparé, est dissout de nouveau dans l'acide chlorhydrique pur, puis reprécipité par le carbonate d'ammonium. On répète ces dissolutions et ces précipitations un nombre de fois plus ou moins grand, suivant le degré de pureté que l'on désire. Après sept dissolutions et autant de précipitations, Stas a réussi à obtenir un carbonate très pur ne présentant plus sensiblement la raie du sodium au spectroscope.

Troost ([62]) conseille de dissoudre le carbonate déjà purifié dans l'eau

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

traversée par un courant d'acide carbonique. On obtient un liquide renfermant 52gr,5 par litre de carbonate de lithium. En le portant à l'ébullition, le carbonate de lithium se précipite de nouveau à l'état cristallin.

Propriétés physiques. — Le carbonate de lithium a, le plus souvent, l'aspect d'une poudre blanche cristalline. Arfvedson (1) l'a obtenu en petits prismes efflorescents; Krawolanski (305) en cubes nacrés. PF = 695 ± 4° (Carnelley). Il fournit, par fusion, un liquide transparent donnant par refroidissement une masse cristalline (306). D'après Bunsen sa volatilité serait 0,114, celle du chlorure de sodium étant 1. Sa densité est 2,11 à 17°,5 (Kremers) (307) et 1,787 près de son point de fusion (Quincke) (308). Maintenu fondu, il peut perdre jusqu'à 85 pour 100 de son acide carbonique (Troost) (62). En le chauffant dans le vide au-dessous de 1000°, Lebeau a constaté qu'il pouvait être volatilisé complètement par suite de sa décomposition en lithine et anhydride carbonique. L'eau dissout relativement peu le carbonate de lithium; il est insoluble dans l'alcool.

Solubilité du carbonate de lithium dans l'eau (Bebat) (310).

Température.	0°	10°	20°	50°	75°	100°	102°
Co^3Li^2 dans 100 p. d'eau..	1,559	1,406	1,329	1,181	0,866	0,728	0,796

Autres déterminations : 1,4787 à 15° et 0,7162 à 100° (Draper) (311). Solution saturée à 15° : 1,89; solution bouillante : 0,719. Densité de la solution saline à 15° : 1,0188, de la solution bouillante : 1,0074 (Flückiger) (312).

La solution saturée bout à 102°. Réfraction optique de la solution étendue $\mu = 0,577$ et $\mu M = 42,7$ (Doumer) (146).

L'eau, chargée de CO^2, dissout plus abondamment le carbonate de lithium que l'eau pure. La solubilité atteint 5gr,25 par litre (Troost) (62); une partie se dissout dans 75 parties d'eau distillée; la solution chargée de gaz carbonique a une teneur de 5gr,41 d'après Goldammer (313). La présence de bicarbonates alcalins augmente aussi la solubilité du carbonate de lithium (314). La solution carbonique de ce sel ne donne, par évaporation, soit à froid, soit à chaud, que du sel neutre, on n'a pu encore isoler de bicarbonate. Chaleur (314 a) de neutralisation de la lithine par CO^2 pour CO^3Li^2 : 20 410cal et pour CO^3LiH : 22 110cal.

Propriétés chimiques. — Les propriétés chimiques du carbonate de lithium sont comparables à celles des autres carbonates alcalins. Sa solution aqueuse possède une réaction alcaline et précipite les sels métalliques. Ce sel déplace, à l'ébullition, les sels ammoniacaux. Suivant Flückiger (312), il donne une combinaison cristallisable avec l'oxyde de

— (304) Setterberg. Jahresb. Berzelius **16**-98. — (305) Krawolanski. J. Chem. Ph. Schweig. **54**-250 et 346-1828. — (306) Hermann. An. Ph. Chem. Pogg. **15**-480-1829. — (307) Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **99**-445-1855. — (308) Quincke. An. Phys. Chem. Pogg. 158-141-1869. — (310) Bebat. J. Soc. Ch. Phy. Russe **1**-591-1884. — (311) Draper. Chem. N. **55**-169-1887. — (312) Flückiger. An. Pharm. (5)-**25**-509-1887. — (313) Goldammer. J. Pharm. Ch.

[P. LEBEAU.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

lithium, une sorte de carbonate basique. Chauffé avec du charbon, il se convertit assez facilement en lithine anhydre. Il est utilisé en thérapeutique. C'est un dissolvant de l'acide urique.

Cyanure de lithium. — Varet ([280]) a mesuré la chaleur de neutralisation de l'acide cyanhydrique par la lithine :

$$Li\ sol. + Cy\ gaz + eau = LiCy\ diss. + 65\,120^{cal}.$$

Combinaison du lithium et du silicium. — Moissan ([315]) a réussi à combiner directement le silicium et le lithium. Il a obtenu ainsi un composé défini répondant à la formule Si^2Li^6. C'est le premier exemple d'une combinaison binaire du silicium avec un métal alcalin.

SILICIURE DE LITHIUM $Si^2Li^6 = 98{,}98$ (Li : 42,61 ; Si : 57.38)

Préparation. — On place, dans une nacelle en nickel, un excès de lithium avec du silicium cristallisé porphyrisé. On dispose cette nacelle dans un tube de verre en ayant soin de la séparer de la paroi du tube à l'aide d'une lame de mica. Le tube est relié à l'une de ses extrémités à une trompe à mercure, et fermé à l'autre par une lame de verre fixée avec de la gomme laque fondue. On fait le vide et l'on élève ensuite progressivement la température. La réaction se produit tranquillement. On maintient au rouge sombre pendant deux ou trois heures et l'excès de lithium est éliminé, par distillation dans le vide (Moissan).

Propriétés. — Le siliciure de lithium se présente en petits cristaux brillants d'un bleu indigo foncé. $D = 1{,}12$. Ce composé est dissociable dans le vide au-dessus de 600°. Chauffé dans l'hydrogène, il donne à sa température de dissociation, du silicium et de l'hydrure de lithium. Le fluor et le chlore attaquent le siliciure de lithium un peu au-dessus de la température ordinaire, l'iode et le brome exigent le rouge sombre pour réagir. La plupart des métalloïdes réagissent sur ce composé.

Le siliciure de lithium donne violemment, au contact de l'eau, un gaz spontanément inflammable, en même temps qu'il se forme une solution alcaline dans laquelle nagent des flocons de silice. En opérant par décomposition lente, ou en présence d'alcali, il se dégage de l'hydrogène pur ; en liqueur acide, au contraire, on a toujours un mélange d'hydrogène et d'hydrogène silicié. Enfin, en opérant avec une solution concentrée d'acide chlorhydrique, il se produit un gaz riche en hydrure de silicium de Moissan Si^2H^6 ([316]).

FLUOSILICATE DE LITHIUM $SiF^6Li^2H^2O$

Ce composé a été étudié par Stolba ([317]) et par Marignac ([318]). On le prépare en saturant l'acide hydrofluosilicique par le carbonate de lithium.

(5)-**14**-79-1886. — ([314]) Carles. J. Pharm. Ch. (5)-**21**-549-1890. — ([314 a]) Muller. An. Ph. Ch. (6)-**15**-531-1888. — ([315]) Moissan. C. R. **134**-1085-1902. — ([316]) Moissan. C. R.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Il se présente en prismes monocliniques courts. D à 12° = 2,33 (Stolba), 2,244 (Topsoë). D = 2,88 à 12° pour le sel anhydre.

Le fluosilicate de lithium est soluble dans l'eau et dans l'alcool étendu. Sa solution a une réaction acide. Par calcination au rouge, il dégage du fluorure de silicium. Sa chaleur de formation et la chaleur de neutralisation de l'acide hydrofluosilicique ont été déterminées par Truchot [319] :

$$SiF^4 \text{ gaz} + 2LiF \text{ sol.} = SiF^6Li^2 \text{ diss.} + 27\,000^{cal}.$$
$$SiF^6H^2 \text{ diss.} + 2LiOH \text{ diss.} = SiF^6Li^2 \text{ diss.} + 28\,000^{cal}.$$

Silicates de lithium. — Hautefeuille et Margottet [320] ont préparé les trois silicates de lithium suivants : $SiO^2 2Li^2O$; SiO^2Li^2O et $5SiO^2Li^2O$.

Ces composés prennent naissance dans l'action plus ou moins prolongée de la chaleur sur le mélange de silice et de chlorure de lithium, ce dernier s'alcalinisant lentement pendant l'opération. Plus récemment, Friedel [321] a obtenu le silicate SiO^2Li^2O en chauffant une solution de lithine avec de la silice précipitée à 500°. Un composé de formule $SiO^2 2Li^2O$ avait déjà été signalé par Yorke [322].

Zirconate de lithium ZrO^2Li^2O. — Ce zirconate s'obtient dans l'action de la zircone sur le chlorure de lithium fondu. On chauffe le mélange plusieurs heures au bec Bunsen. Il se forme des cristaux prismatiques que l'on isole en traitant la masse fondue par l'eau. Il est très attaquable par les acides (Ouvrard) [323].

Combinaisons du lithium et du potassium. — Le potassium s'unit directement au lithium. On ne connaît pas encore de composés définis de ces deux métaux. Troost [62] a préparé des alliages de potassium et de lithium en réduisant le chlorure de lithium par le potassium.

Sulfates de lithium et de potassium. — Le composé SO^4LiK a été décrit par Traube [324], il cristallise en prismes hexagonaux. D à 20° : 2,392 (Krickmayer). Un autre sulfate double $4SO^4Li^2, SO^4K^2, 5H^2O$ a été préparé par Rammelsberg [325] et Schabus [326] admet en outre l'existence du composé $SO^4Li^2, 2SO^4K^2$ qui cristallise avant le précédent. Doumer a étudié la réfraction moléculaire [327].

Phosphates de lithium et de potassium. — On connaît le composé $(PO^3)^5LiK^2 3H^2O$ résultant de l'action d'une solution de chlorure de potassium sur le métaphosphite de lithium (Tammann) [260].

Sulfate de lithium et d'ammonium SO^4LiH. — Le sulfate de lithium fournit, avec le sulfate d'ammonium, un sel double répondant

135-1284-1902. — [317] Stolba. J. prakt. Chem. **91**-456-1864 et B. Soc. Ch. (1)-**2**-336-1860. — [318] Marignac. An. Min. (5)-**15**-241-1859. — [319] Truchot. C. R. **98**-1330-1884. — [320] Hautefeuille et Margottet. C. R. **93**-686-1881. — [321] G. Friedel. B. Soc. Min. **24**-141 et B. Soc. Ch. (3)-**25**-1007-1901. — [322] Yorke. Ph. Mag. (4)-**14**-476-1857. — [323] Ouvrard. C. R. **112**-1444-1891. — [324] Traube. Jahrb. f. Mineral (2)-**58**-1892. — [325] Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. 66-79-1845. — [326] Strabus. Jahresb. 323-1854. — [327] Dou-

[P. LEBEAU.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

à la formule SO^4LiAzH^4. Ce composé, déjà signalé par Arfvedson (4), a été ensuite étudié par Troost (62). Il se produit dans l'évaporation d'une solution renfermant les deux sels et forme des cristaux plats, qui paraissent appartenir au système du prisme oblique symétrique (Troost) (62).

Phosphates de lithium et d'ammonium. — Les métaphosphates de lithium, décrits par Tammann (260), forment, avec les solutions des chlorures alcalins, des sels doubles analogues au sel potassique mentionné plus haut. Le chlorure d'ammonium fournit le composé suivant $(PO^3)^5Li(AzH^4)^2 4H^2O$. Tammann a également obtenu le sel anhydre $(PO^3)^5Li(AzH^4)^2$. Ce dernier est peu soluble dans l'eau.

Combinaisons du lithium et du sodium. — Le sodium et le lithium s'unissent directement. Troost (62) a obtenu des alliages de sodium et de lithium en traitant le chlorure de lithium par le sodium. En décomposant ces alliages par l'eau, le sodium disparaît le premier et, par suite, l'alliage s'enrichit en lithium.

Sulfates de lithium et de sodium. — Les sulfates doubles de lithium ont été étudiés par Traube (524), Rammelsberg (525), Mitscherlich (528). Les divers auteurs ont signalé les combinaisons suivantes : SO^4NaLi. (Hexagonal) $(SO^4)^2LiNa^3.6H^2O$. $(SO^4)^3Na^4Li^2.9H^2O$ et $(SO^4)^5Li^8Na^2.5H^2O$.

Phosphates de lithium et de sodium. — Les phosphates doubles de sodium et de lithium, qui ont été décrits jusqu'ici, sont nombreux. Nahsen et Cuno (261 a) ont signalé toute une série de phosphates doubles résultant de l'action de la solution du pyrophosphate de sodium sur la solution de chlorure de lithium. D'autre part, Ouvrard (256), en étudiant l'action des phosphates alcalins fondus, sur le carbonate de lithium seul ou additionné de chlorure, a isolé les composés PO^4NaLi^2 et $P^2O^7NaLi^3$. Signalons encore le métaphosphate hydraté $(PO^3)^5LiNa^2 5H^2O$ indiqué par Tammann (260).

P. Lebeau,

Professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie de Paris.

MER. C. R. 110-159-1890. — (528) Mitscherlich. An. Ph. Chem. Pogg. **58**-470-1845.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX ALCALINS

Les métaux alcalins forment un groupe qui peut être considéré comme une famille naturelle, sans faire une concession injuste au désir de soumettre les faits au besoin d'établir une classification.

Encore faut-il s'entendre sur les individus que l'on prétend considérer comme membres de cette famille. L'argent, malgré sa monovalence et la faible solubilité de son hydrate, ne nous paraît pas être un métal alcalin; il ne décompose pas l'eau, et son hydrate n'a pas le caractère fortement basique qui est peut-être la propriété la plus intéressante des éléments qui nous occupent. Sa chaleur de combinaison, avec le chlore, ($+29^{Cal},2$), n'a pas une valeur comparable à celle du potassium ($+105^{Cal},0$), du sodium ($+97^{Cal},3$), du lithium ($+93^{Cal},5$) ou même de l'ammonium ($76^{Cal},7$), sans parler des deux premiers termes de la série, le cœsium et le rubidium, qui méritent, sans aucun doute, par l'énergie de leurs affinités, d'être classés en tête, même avant le potassium.

Il est à remarquer que l'argent, que nous ne voulons pas mettre à côté des métaux alcalins, donne cependant quelques sels isomorphes de ceux de ces métaux et qu'il a été rangé, avec eux, dans le premier groupe du tableau de Mendeleef, comme le cuivre d'ailleurs, et même l'or.

Mais il semble bien que cette dernière considération serait plutôt de nature à ajouter une critique de plus à la classification célèbre et certainement intéressante du savant russe qu'à nous conduire à rapprocher, les uns des autres, des corps que tout expérimentateur sait présenter tant de différences entre eux.

Le thallium a été rapproché du plomb par Moissan, qui le sépare des alcalins dont il se distingue d'ailleurs en ce qu'il ne décompose pas sensiblement l'eau à froid et en ce que son chlorure est peu soluble. Sa monovalence, caractère important pour rapprocher les éléments qui la possèdent, n'est pas cependant un argument décisif pour mettre dans un même groupe des métaux que des propriétés chimiques de premier ordre séparent aussi nettement. Réduit au cœsium, au rubidium, au potassium, au sodium, à l'ammonium et au lithium, l'ensemble des métaux alcalins présente des propriétés générales communes à tous ses membres et des particularités établissant une graduation dans leur énergie de combinaison et dans leurs caractères secondaires. Afin de les examiner avec méthode nous considérerons successivement :

1° L'action de l'air et de l'oxygène;
2° L'action de l'eau;
3° L'action de l'hydrogène;
4° Les caractères de leurs combinaisons :

[*C. CHABRIÉ.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

a). halogénées.
b). sous la forme de sulfates;
c). sous la forme d'azotates et de métaux-ammoniums;
d). sous la forme de phosphates;
e). sous la forme de carbures et de carbonates;

5° Les propriétés physiques.

Action de l'air et de l'oxygène. — Le cœsium, le rubidium, le potassium s'oxydent à froid dans l'air sec; la propriété est tellement marquée, chez le premier, qu'elle rend sa manipulation extrêmement délicate. Le sodium ne s'enflamme qu'à une température élevée dans l'air sec et donne un oxyde de formule Na^2O; dans l'oxygène et avec l'aide de la chaleur, on obtient le bioxyde Na^2O^2.

Le lithium reste indéfiniment inaltéré dans l'air et dans l'oxygène secs. Il se combine, au-dessus de 200°, avec incandescence dans l'oxygène sec et donne un oxyde de formule Li^2O qui, avec l'eau, fournit un hydrate LiOH. L'air ne l'oxyde qu'à la température du rouge.

Le produit constant de l'oxydation des métaux alcalins a toujours pour formule M^2O; les oxydes supérieurs qui ont été décrits pour le rubidium, le potassium et le sodium ne paraissent pas se produire pour le cœsium et le lithium, termes extrêmes de la série.

Nous conclurons que le cœsium, le rubidium et le potassium, s'oxydant seuls à froid dans l'air sec, forment un sous-groupe, le sodium et le lithium, oxydables seulement à chaud se classant déjà à part pour cette raison.

Action de l'eau. — Le cœsium, le rubidium, le potassium, le sodium et le lithium attaquent l'eau à froid, et la chaleur de la combinaison est telle, pour les trois premiers, que l'hydrogène prend feu. Le dégagement de chaleur est déjà beaucoup moindre pour le sodium, et le lithium ne s'altère à l'air humide qu'avec lenteur.

Action de l'hydrogène. — Les hydrures alcalins sont tous blancs et présentent le caractère commun de décomposer l'eau, mais, tandis que le chlore attaque à froid les hydrures de cœsium, de rubidium, de potassium et de sodium, il n'agit qu'à température élevée sur l'hydrure de lithium.

Ces composés sont tous des réducteurs énergiques; ceux qui sont à base de cœsium, de rubidium et de potassium, se combinent à froid avec l'oxygène et même avec l'air. Celui de lithium ne réagit avec l'oxygène et l'air qu'à la température du rouge. Leur formule correspond à la combinaison d'un atome de métal uni à un atome d'hydrogène, ainsi que l'a montré Moissan. Ils possèdent la propriété intéressante de n'être pas conducteurs pour l'électricité. Ce fait établi par Moissan prouve, comme l'a dit ce savant, que l'hydrogène n'est pas un métal, puisque ses combinaisons avec les métaux alcalins n'ont pas le caractère physique des alliages métalliques.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Caractères comparatifs des principales combinaisons des métaux alcalins.

a). Combinaisons halogénées. — Les fluorures, chlorures, bromures et iodures des métaux alcalins présentent de grandes analogies. Ces métaux ne donnent qu'une combinaison avec le chlore, sauf le lithium dont le sous-chlorure Li^2Cl a été décrit; mais, avec le brome, le parallélisme est moins étroit. Tandis que le cœsium fournit un tribromure et un pentabromure, le rubidium ne paraît donner que le monobromure RbBr correspondant aux bromures de potassium, de sodium et de lithium.

Il existe entre les dérivés halogénés des différences sur lesquelles Ditte a insisté et qui divisent les alcalins en deux catégories qui sont les mêmes que celles exposées déjà en considérant les oxydations. Nous allons les examiner en détail.

Les chlorures de potassium, de rubidium et de cœsium (et même d'ammonium) cristallisent anhydres, tandis que ceux de sodium et de lithium peuvent retenir 4^{mol} d'eau (vers -12^0 pour le sodium et $+10^0$ pour le lithium); les bromures et iodures de potassium, de rubidium, de cœsium et d'ammonium sont anhydres comme les chlorures, alors que les sels correspondants de sodium et de lithium peuvent donner des hydrates à $4^{mol.}$ d'eau cristallisant en tables hexagonales; les fluorures de sodium et de lithium sont peu solubles, ce qui les distingue des fluorures des autres métaux alcalins.

Les chlorures alcalins jouent le rôle de chlorures basiques vis-à-vis des chlorures d'or et de platine, mais là encore nous notons des caractères différentiels entre les chloroplatinates de potassium, de rubidium, de cœsium et d'ammonium, qui sont des octaèdres anhydres, peu solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool et ceux de sodium et de lithium qui sont toujours hydratés ($6^{mol.}$ d'eau) et dont la solubilité dans l'eau et l'alcool est grande.

b). Combinaisons des oxydes alcalins avec l'acide sulfurique. — Les sulfates de cœsium, de rubidium, de potassium et d'ammonium existent en cristaux anhydres isomorphes entre eux sous des formes dérivées d'un prisme orthorhombique; les sulfates de sodium et de lithium cristallisent, à la température ordinaire, avec plusieurs molécules d'eau et ne deviennent anhydres qu'à une température plus élevée : celui de soude vers 35°, celui de lithine seulement au-dessus de 100°. Ditte a montré que les sulfates de rubidium, de potassium et d'ammonium forment, avec les sulfates de chaux et de plomb, des sels doubles que l'eau décompose, tandis que ces combinaisons ne se produisent pas avec les sulfates de sodium et de lithium.

Il est à remarquer que le lithium n'a pu être engagé sous la forme de bisulfate ni d'alun. Cette dernière propriété, qui éloigne ce métal du sodium qui le suivait jusqu'ici d'assez près, nous permettra plus loin de le considérer comme le terme de passage entre les alcalins proprement dits et une seconde classe d'éléments.

[G. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

c). Azotates alcalins et métaux-ammoniums. — C'est surtout par la comparaison des azotates que Ditte a montré la séparation nette qui place le sodium et le lithium un peu à part dans la famille des alcalins. Je citerai les conclusions de son savant mémoire sur ce sujet : les azotates de cœsium, de rubidium, de potassium et d'ammonium cristallisent anhydres dans une forme dérivée d'un prisme rhomboïdal droit ; ceux de sodium et de lithium donnent des hydrates à $14^{mol.}$ et à $15^{mol.}$ d'eau, affectant l'aspect d'aiguilles déliées. Ils peuvent aussi être obtenus anhydres à température assez basse ($t^0 < 0^0$ pour celui de soude et $t^0 = 10^0$ pour celui de lithine).

Avec l'acide azotique monohydraté, les nitrates des quatre premiers contractent des combinaisons cristallisées instables sous l'influence de la chaleur ou de l'eau. Les azotates de sodium et de lithium ne présentent pas ces caractères et sont même moins solubles dans l'acide azotique monohydraté que dans l'eau ; de plus, ils ne se combinent pas avec le nitrate d'argent, ce qui les différencie encore des azotates des autres alcalins.

Envisageons maintenant les métaux-ammoniums préparés par Joannis et par Moissan. Tous correspondent à la formule AzH^5M (M étant un métal alcalin), ou à un multiple de cette formule. Tous se combinent avec l'oxygène. Celui de lithium, comme celui de cœsium, prend feu à l'air. Ils se décomposent plus ou moins facilement en ammoniac et en métal.

d). Phosphates alcalins. — L'examen des phosphates alcalins nous fait voir le lithium s'éloignant des autres métaux du groupe par ce fait que son phosphate est insoluble dans l'eau, ce qui le rapproche des phosphates de chaux et de magnésie. Cette propriété, jointe à celles déjà énoncées relatives à l'absence de bisulfate et d'alun de lithine, nous montre que le lithium suit moins fidèlement les particularités du sodium : cependant, les phosphomolybdates de cœsium, de rubidium, de potassium et d'ammonium sont insolubles dans l'eau, tandis que les mêmes sels de sodium et de lithium sont réunis par leur commune solubilité dans ce liquide.

e). Carbures et carbonates. — Le lithium ne donne pas de bicarbonate ; son carbonate neutre est très peu soluble dans l'eau pure, mais se dissout beaucoup plus abondamment dans l'eau chargée d'acide carbonique comme les carbonates de calcium et de magnésium.

Les carbures alcalins ont tous pour formule C^2M^2 (M étant un métal alcalin). Tous ont été préparés et étudiés par Moissan, sauf celui de sodium, qui était connu à la suite des travaux de de Forcrand et de Matignon, avant que Moissan n'en ait indiqué une nouvelle préparation. Leur caractère commun est de donner de l'acétylène sous l'influence de l'eau.

5° **Remarques sur les propriétés physiques des métaux alcalins.** — Le point de fusion des métaux alcalins croît graduellement depuis le cœsium (26°,5) jusqu'au lithium (180°), en suivant l'ordre

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

dans lequel l'examen des propriétés chimiques a classé ces éléments (rubidium + 50°,5; potassium, + 62°,5; sodium, + 56°,5). La densité décroît moins régulièrement tout en étant beaucoup plus forte pour les premiers que pour les suivants, 1,85 pour le cœsium, 1,52 pour le rubidium, 0,87 pour le potassium, 0,97 pour le sodium, 0,58 pour le lithium.

Conclusions. — D'après tout ce qui précède, on voit que les métaux alcalins forment un tout homogène et que des propriétés chimiques très importantes les réunissent étroitement. Cependant, le sodium peut être considéré dans ce groupe comme le terme de passage entre les trois premiers et le lithium, qui lui-même tend en quelque sorte la main aux éléments alcalino-terreux.

Quant à l'ammonium nous avons vu que ce radical fonctionne en général comme le potassium, mais il faudra encore des recherches pour savoir jusqu'à quel point il est logique de le classer avec des vrais métaux.

C. Chabrié,
Chargé de cours à l'Université de Paris.

[C. CHABRIÉ.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ACIDIMÉTRIE ET ALCALIMÉTRIE

Tous les métaux de la première famille décomposent l'eau à froid en fournissant des alcalis qui peuvent être titrés avec facilité. Pour éviter les répétitions, nous avons réuni dans cet article les conditions dans lesquelles doivent se faire ces analyses, ainsi que les applications qui en découlent.

Exposé du sujet. — On sait que, dans les titrages par acidimétrie ou alcalimétrie, la fin de l'opération se reconnaît au changement de couleur subie par une matière colorante qu'on appelle un indicateur.

Du choix de cette matière colorante, dépend en grande partie l'exactitude des résultats.

Dans ces dernières années, on a signalé de nombreux indicateurs nouveaux, dont plusieurs se sont avantageusement substitués, dans la pratique, au tournesol presque exclusivement employé autrefois. Conjointement avec la découverte de nouveaux indicateurs, le développement de la théorie des indicateurs, les idées nouvelles sur l'état des bases, des acides et des sels en solution ont déterminé une extension considérable des applications de l'alcalimétrie et de l'acidimétrie, en même temps qu'une précision plus grande dans des cas particuliers.

Tantôt, en effet, ces indicateurs accusent la neutralité, pour des cas où le tournesol se trouve en défaut; tantôt, ils manifestent des degrés divers dans la neutralité des acides polybasiques; tantôt, ils sont presque spécifiques pour certains acides, ou possèdent une sensibilité qui peut révéler la neutralisation dans des conditions de dilution telles, que tout autre indicateur ne donnerait plus aucun changement de teinte appréciable.

Dans cet article nous supposons connus les appareils, la préparation des liqueurs titrées et l'analyse titrimétrique élémentaire. Les indicateurs les plus usuels seront seuls mentionnés.

Théorie des indicateurs. — **1° Théorie de M. Berthelot** [1]. — La réaction, en vertu de laquelle les acides forts sont reconnus par leur réaction sur la teinture de tournesol, exprime le déplacement d'un acide très faible coloré en rouge, dont les sels alcalins ont une coloration bleue. Ce déplacement a lieu en totalité et sans partage appréciable, lorsque le sel qui prend naissance n'est pas décomposé par l'eau d'une manière sensible. Mais si le sel subit un commencement d'hydrolyse, la portion de base, mise en liberté par l'eau, engendre un peu de sel bleu, avec l'acide du tournesol; sel bleu, dont la teinte atténue la coloration

[1] Berthelot. Méc. chim. **2**-204.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

rouge propre à cet acide et exige l'emploi d'un excès notable de l'acide réagissant pour saturer la base plus complètement. Dans ces conditions, le virage est progressif et la teinte de la liqueur sans netteté.

Il est une autre circonstance nécessaire pour que la liqueur vire brusquement, c'est que l'acide du tournesol soit déplacé complètement par l'acide antagoniste. S'il y a partage, la teinte manque de netteté.

Lorsque l'acide uni aux bases sera plus faible que l'acide du tournesol, il sera déplacé par ce dernier. Un tel sel manifestera donc une réaction alcaline au tournesol.

Ces divers déplacements sont corrélatifs en définitive de la prépondérance thermique relative des acides comparés entre eux et du degré de décomposition par l'eau des sels que forment ces mêmes acides. Les matières colorantes servant d'indicateurs sont, en général, des sels ayant en solution une couleur différente de celle de leur acide. La mise en liberté de cet acide est régie par les mêmes lois chimiques et thermiques que les déplacements d'acides les uns par les autres.

Le méthylorange caractérise la neutralisation de tout acide, tel que la chaleur de formation de son sel de potassium solide surpasse 10 calories; la phénolphtaléine permet de titrer tout acide, tel que la chaleur de formation de son sel de potassium solide surpasse 6 à 7 calories environ (²).

2° **Théorie de la dissociation électrolytique.** — Dans la théorie de la dissociation électrolytique ou ionisation, on admet, comme on sait, que les électrolytes en solution sont décomposés en leurs ions électropositifs et électronégatifs. Un acide, en solution, est caractérisé par les ions H; il sera donc d'autant plus « fort » qu'il sera plus complètement ionisé, c'est-à-dire que sa solution renferme plus d'ions H en liberté. Une base est caractérisée par les ions OH. Les acides « faibles » sont peu ionisés; leurs sels neutres subissent, au contraire, généralement la dissociation électrolytique au même degré que les sels neutres des acides forts. Lorsqu'un sel d'un acide faible subit l'hydrolyse, il y a en solution la molécule de l'acide dans le degré d'ionisation qui lui est propre, et les ions de la base : métal et oxhydryle.

Pour qu'une matière colorante puisse servir d'indicateur, il faut donc qu'elle soit un acide, une base ou un sel et qu'elle ait, dans l'état de dissociation électrolytique, une couleur autre que dans l'état non dissocié. Pareille matière ne peut donc être un acide très fort, car elle serait fortement ionisée tant à l'état d'acide qu'à l'état de sel et la neutralisation n'en changerait pas la coloration. C'est le cas, par exemple, de l'acide permanganique et des permanganates. Un acide faible, au contraire, se trouve, dans sa solution aqueuse, en majeure partie à l'état non dissocié et la dissociation électrolytique a lieu par la neutralisation. Les propriétés, et, par suite, l'emploi possible d'un indicateur dépendront du degré de

(²) Berthelot An. Ch. Ph. (6)-6-506-1885.

[R. ENGEL.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

son ionisation. Un indicateur à fonction acide très faible servira au titrage des acides faibles, mais seulement à l'aide de bases fortes; avec les bases faibles, le sel formé subirait la décomposition par l'eau.

La phtaléine du phénol, par exemple, est un acide très faible, qui, à l'état moléculaire, est incolore et dont l'ion négatif a une coloration rouge intense. Sa solution aqueuse est incolore, par suite de la très faible décomposition électrolytique que subit l'acide. Si, à cette solution, on ajoute une trace d'une base forte, la potasse, par exemple, il se forme le sel de l'acide qui, lui, est fortement ionisé et colore en rouge intense la solution. Le plus léger excès d'un acide libre, en augmentant les ions H libres dans la solution, fait cesser la décomposition électrolytique, ramène la phtaléine à l'état moléculaire et par suite décolore la solution. L'ammoniaque déjà est une base trop faible pour former, en solution très diluée, un sel normal avec la phtaléine et manifester la coloration rouge caractéristique; un notable excès est nécessaire pour empêcher la décomposition du sel par l'eau (3).

Circonstances qui se présentent dans l'emploi des indicateurs; règles à observer. — Les deux théories exposées font comprendre que, pour qu'un indicateur marque nettement la neutralisation, il faut :

1° Que le sel de l'acide à neutraliser ne soit pas décomposé par l'eau, d'une manière sensible, dans les conditions de dilution où l'on opère;

2° Qu'il n'y ait pas partage de la base entre l'acide à titrer et l'acide servant d'indicateur.

Mais d'autres circonstances se présentent encore dans le phénomène de la neutralisation, envisagé d'une manière générale, qui conduisent à des règles pratiques importantes.

1. Hydrolyse et ionisation de l'indicateur. — Le sel, formé par la neutralisation de l'acide indicateur, est susceptible, lui aussi, de subir l'hydrolyse (Engel) (4). Le fait est très général, puisque les indicateurs ne peuvent être des acides ou des bases très fortes; il se manifeste surtout, si, l'acide de l'indicateur étant faible, on neutralise l'acide à titrer par une base faible.

Ce phénomène est très facile à mettre en évidence. Si l'on ajoute à de l'eau un peu de phtaléine du phénol, puis une trace de potasse pour faire virer au rouge, il suffit d'ajouter de l'eau à cette liqueur pour la décolorer. On a attribué d'abord ce phénomène à l'action de l'acide carbonique que peut renfermer l'eau ou même à l'action de l'acide carbonique de l'air : Glaser (5), en écartant les deux causes d'erreur, a bien établi qu'il n'était dû qu'à l'action décomposante de l'eau sur le sel rouge de la phtaléine.

De même, le bleu C4B, amené au rouge par un peu de potasse, redevient bleu par addition d'eau (4).

(3) Ostwald. Die wissenschafflichen Grundlagen der Analytischen Chemie 117-1901. — (4) Engel. An. Ch. Ph. (6)-8-564-1886. — (5) Glaser. Z. anal. Chem. 38-275-1899. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Dans ces deux cas, l'eau agit donc à la manière d'un acide; elle se conduit à la manière d'une base avec le violet de méthyle, dont la coloration verte, par les acides, revient au violet par la seule addition d'eau.

Il en est de même pour l'hélianthine, dont le méthylorange est le sel de sodium. Cet acide est rouge en solution concentrée. L'addition d'eau détermine, dans ce cas, la dissociation électrolytique et fait virer la couleur du rouge au jaune par une teinte de passage orange, comme le ferait l'addition d'une petite quantité de base. Lorsqu'on se propose de doser une base par un acide titré, avec le méthylorange comme indicateur, il faut donc, non seulement déplacer l'acide colorant de son sel par une quantité équivalente de l'acide titré, mais encore faire cesser l'état de décomposition électrolytique par un nouvel excès de cet acide. Cet excès est d'autant plus grand que la dose de l'indicateur est elle-même plus grande, la teinte de passage orange empêchant d'apprécier la teinte rose des premières portions de l'acide colorant mis en liberté.

Il faut donc employer la plus petite quantité possible de l'indicateur; le virage devient alors très net et les résultats sont plus exacts.

2. Influence de la dilution. — De ce qui précède, il résulte que le virage ne dépend pas de la quantité absolue de l'acide ou de la base à doser, mais de l'état de dilution de ces corps.

L'étude de la sensibilité des indicateurs, dans diverses conditions de dilution, a été faite par R. Thomson (6) et plus tard par Glaser (7). Si l'on titre une solution décinormale d'acide sulfurique en se servant du tournesol comme indicateur, puis qu'on titre le même acide avec la même base, mais avec d'autres indicateurs, ou qu'on étende les deux solutions décinormales de manière à les rendre centinormales, on trouve les résultats suivants pour l'indication de la neutralisation :

	SO^4H^2 décinormal.	NaOH décinormal.
Méthylorange.	10	9,9
Tournesol	10	10
Phénolphtaléine.	10	10,1
	SO^4H^2 centinormal.	NaOH centinormal.
Méthylorange.	10	9,55
Tournesol	10	10,50
Phénolphtaléine.	10	10,70

(Dans les deux cas les 10 cc. d'acide ont été versés dans 50 cc. d'eau pour le titrage).

Si les divers indicateurs peuvent donc, en pratique, être employés indifféremment lorsqu'il s'agit de constater la neutralisation d'acides forts en solutions dont la concentration est voisine de celle des solutions décinormales, à l'aide d'une solution décinormale d'une base forte, il n'en est plus ainsi lorsque les solutions sont plus diluées. De plus, un même réactif accusera, pour la neutralisation d'une même quantité d'acide, une quantité de base différente suivant la dilution de l'acide.

(6) Robert T. Thomson. Chem. N. **47**-125-1883. — (7) Glaser. Indicatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie. 12-1901.

[*R. ENGEL.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

De là les règles suivantes :

1° *Mettre la substance à doser dans un état de dilution voisin de la dilution d'une liqueur titrée decinormale;*

2° *Autant que faire se peut, constater la neutralisation dans le même sens.* Ainsi, les acides seront neutralisés par une base titrée; les bases seront traitées par un excès d'acide titré dont on déterminera la grandeur par l'addition de base titrée.

On préfère généralement terminer par la base titrée, parce que, avec les indicateurs les plus usuels (méthylorange et phtaléine), le changement de teinte est plus net qu'en opérant inversement;

3° *Employer, dans les essais, l'indicateur qui a servi à fixer le titre de la liqueur titrée;*

4° *Si l'on a à doser des corps en solution plus diluée, opérer par comparaison,* en mettant, dans un volume d'eau égal à celui de la solution à titrer, une égale quantité d'indicateur, noter le volume de liqueur titrée nécessaire pour obtenir le virage et retrancher ce volume de celui obtenu dans l'essai.

3. Influence de la température. — Un changement dans la température d'une solution agissant sur l'état de décomposition hydrolytique de la substance dissoute et de l'indicateur, agissant aussi sur la décomposition électrolytique de ce dernier, aura nécessairement une influence sur la constatation de la neutralité avec les indicateurs, même dans le cas des acides forts et des bases fortes. Ainsi, lorsqu'on neutralise à froid de l'acide sulfurique par de la potasse avec le méthylorange jusqu'à la teinte de passage orange et qu'on chauffe, la teinte passe au jaune pur pour redevenir orange par le refroidissement. Si l'on titre une base par un acide à l'aide de la phtaléine du phénol, la coloration rouge disparaît plus vite à chaud qu'à froid. Voici l'ordre de grandeur de cette différence. A froid 50 cc. d'une solution normale de soude exige 49,75 cc. d'une solution normale d'acide chlorhydrique; à chaud, il n'a fallu, pour manifester la neutralisation, que 49,50 cc. d'acide chlorhydrique pour la même quantité de base (7).

Il faut donc éviter de faire les titrages à température élevée; lorsqu'on ne peut faire autrement, il faut fixer le titre de la liqueur dans les conditions de dilution et de température où se trouve la substance à doser.

4. Influence de certains dissolvants. — On sait que, lorsqu'on ajoute à une solution aqueuse d'un acide, des dissolvants mauvais conducteurs de l'électricité, tels que l'alcool, l'acétone, etc., le degré d'ionisation de l'acide se trouve fortement diminué. L'acide se comporte, en présence de ces dissolvants, comme un acide plus faible qu'il ne l'est en solution dans l'eau; les chaleurs de neutralisation deviennent, en effet, différentes et plus faibles. La neutralisation d'un acide en solution alcoolique pourra donc ne plus être caractérisée par les indicateurs, comme elle l'est en solution aqueuse. L'acide acétique, par exemple, lorsqu'il est en solution dans

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

l'eau, rougit le méthylorange; l'addition d'alcool fait virer la teinte au jaune, comme si l'acide était neutralisé par une base.

Lorsqu'un acide à doser se trouve en solution alcoolique, il faut neutraliser l'acide par un excès de base titrée, évaporer l'alcool, et titrer l'excès de base, par retour, avec une solution titrée d'acide.

5. Influence du sel neutre d'un acide sur le dosage acidimétrique de cet acide. — Les acides faibles, en solution, sont peu ionisés; leurs sels neutres, au contraire, ils subissent la dissociation électrolytique sensiblement au même degré que les sels des acides forts. Si donc l'on ajoute, à la solution d'un acide faible, une certaine quantité de son sel neutre, les ions électro-négatifs seront augmentés dans la solution et détermineront une rétrogradation de la décomposition électrolytique de l'acide; celui-ci apparaîtra, par suite, comme plus faible. L'acide acétique, par exemple, en solution aqueuse, empêche la précipitation de certains métaux à l'état de sulfure, par l'hydrogène sulfuré, attaque vivement le zinc et certains carbonates insolubles, rougit le méthylorange. Si l'on ajoute, à cette solution acétique, de l'acétate neutre de sodium, toutes ces propriétés disparaîtront ou, tout au moins, seront fortement atténuées : le sulfure métallique sera précipité, l'attaque du zinc ou du carbonate insoluble deviendra insensible, le méthylorange virera au jaune,

De même l'acide carbonique, en solution aqueuse, rougit le méthylorange; il est sans action, sur cet indicateur, en présence d'une quantité même très faible d'un carbonate alcalin.

Indicateurs. — Les indicateurs presque exclusivement employés, indépendamment du tournesol trop connu pour qu'il soit utile de s'y arrêter ici, sont :

1° Le méthylorange $Az_{(4)}\ (C\,H^3)^2 - C^6\,H^4 - Az_{(1)} - Az_{(4)} - C^6\,H^4 - S\,O^3\,Na_{(1)}$ (Lunge) ([8]). — Cet indicateur est connu sous diverses dénominations; celle de méthylorange est aujourd'hui le plus généralement adoptée. Il est soluble dans l'eau. On en dissout un décigramme dans 100 cc. d'eau; 2 à 3 gouttes de la solution, ainsi préparée, suffisent pour les indications de la neutralisation des acides et des bases. Il est jaune en présence des bases et rougit par les acides; le virage est d'autant plus accusé que la teinte est plus faible. Le virage est très net pour les solutions décinormales; en présence de solutions plus diluées, il perd de sa valeur.

Il est employé pour titrer les acides forts et les bases fortes et faibles. On peut l'utiliser pour doser les carbonates, sulfures, arsénites, silicates, borates alcalins. Ces sels se comportent, en présence du méthylorange, comme des bases caustiques, l'acide faible mis en liberté étant sans action sur l'indicateur tant qu'il reste une partie du sel dans la liqueur.

2° L'hélianthine. — Cet indicateur est l'acide libre du méthylorange. Il est peu soluble dans l'eau; on en dissout $0^{gr},04$ dans 100 cc. d'eau. L'hélianthine est légèrement plus sensible pour marquer la neutralisation

([8]) Lunge. Ber. Chem. Gesell. **11**-1944-1878.

[R. ENGEL.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

d'une base que le méthylorange, qui exige une certaine dose d'acide titré pour la neutralisation du sodium que renferme sa molécule et la mise en liberté de l'acide.

5° L'IODOÉOSINE. — Ce composé est une tétra-iodofluorescéine. Rouge-cerise en présence des alcalis, jaune orangé en présence des acides, cet indicateur n'est intéressant que pour titrer de très faibles quantités d'alcalis par des solutions millinormales, par exemple, d'acide. On opère alors dans un vase qui permette l'agitation de la liqueur et en présence d'éther. La fin de l'opération est très nettement indiquée, car le moindre excès d'acide fait passer l'iodoéosine, mise en liberté, dans la couche éthérée, la couche aqueuse devenant incolore.

On prépare le réactif, en dissolvant 2 milligrammes d'iodoéosine dans un litre d'éther bien neutre et préalablement agité avec de l'eau ; l'éther anhydre ne dissout pas l'iodoéosine.

4° LA PHTALÉINE DU PHÉNOL $C^{20}H^{14}O^4$. (Dioxy-phtalophénone) (Luck) [9]. — On prépare ce réactif qui sera désigné sous le nom de phtaléine, en dissolvant 1 gr. de phtaléine bien pure dans 100 cc. d'alcool à 96°.

La phtaléine est incolore en solution neutre ; elle passe au rouge avec les bases ; elle redevient incolore par les acides.

Le passage de l'incolore au rouge est plus net que la décoloration.

Le virage manque de netteté si la phtaléine n'est pas très pure.

Les alcalis concentrés détruisent la matière colorante.

On utilise la phtaléine pour le titrage des bases fortes, des acides forts, de beaucoup d'acides faibles, notamment des acides organiques ; les bases faibles, l'ammoniaque, les amines, ne peuvent être dosées avec la phtaléine comme indicateur.

Les sels alcalins neutres et les sels alcalino-terreux sont sans influence sur les indications de la phtaléine ; les sels ammoniacaux, au contraire, les rendent incertaines.

5° LA TROPÉOLINE 00 $Az_{(4)}(H.C^6H^5) - C^6H^4 - Az_{(1)} - Az_{(4)} - C^6H^4 - SO^3Na$. — Signalé par Miller [10], cet indicateur se comporte comme le méthylorange, mais avec un virage moins net ; il est complètement abandonné. La tropéoline 00 se comporte comme la phtaléine, mais ne présente sur ce dernier indicateur aucun avantage [11].

On peut distinguer facilement la tropéoline 00 du méthylorange à l'aide du chlorure d'or qui verdit le premier de ces composés (Engel) [11a].

6° BLEU C 4 B. — Ce réactif a été indiqué par R. Engel et J. Ville [12] pour doser une base caustique en présence de son carbonate.

Ce réactif devient rouge sous l'influence d'une base caustique et vire au bleu par les acides. C'est le réactif par excellence des acides les plus

[9] LUCK. Z. anal. Chem. **16**-332-1877. — [10] MILLER. Ber. Chem. Gesell. **11**-460-1878. — [11] LUNGE. B. Association belge des chimistes **15**-424-1901. — [11a] ENGEL. B. Soc. Ch. (2)-**45**-424-1886. — [12] ENGEL et J. VILLE. C. R. **100**-1075-1885.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

faibles. Comme les sels de semblables acides sont décomposés par l'eau, que les sels alcalins de l'indicateur sont eux-mêmes hydrolysables, le bleu C 4 B ne peut indiquer la neutralisation théorique que dans un nombre restreint de circonstances.

Il présente, au contraire, un grand intérêt comme réactif qualitatif permettant de déceler les fonctions acides les plus faibles et les fonctions congénères de celles des acides. C'est ainsi que le phénol, le glycocolle, l'alanine, certains alcools manifestent une réaction acide au bleu C 4 B. La morphine, qui possède une double fonction phénol, révèle ces fonctions en présence de ce réactif (Engel) ([13]).

Le bleu C 4 B a été employé, par un grand nombre de chimistes, dans la recherche des propriétés acides de composés organiques.

7° Lutéol. — Ce composé, dérivé de la phénacétine, a été récemment préconisé par W. Autenrick ([14]) et par Paul Glœss ([14 a]).

Il est jaune en solution alcaline et se décolore par la neutralisation de cette solution. Sa sensibilité est très grande.

On prépare le réactif en dissolvant 1 gr. de lutéol dans 500 cc. d'alcool; deux à trois gouttes de ce réactif suffisent pour la coloration d'une solution alcaline.

Le lutéol est sensible à l'action de l'acide carbonique.

Alcalimétrie. — 1° Alcalis caustiques. — Lorsque la dilution d'une potasse ou d'une soude caustique ne dépasse pas celle d'une solution décinormale et que l'alcali n'est pas carbonaté, on peut titrer cet alcali avec une solution normale ou décinormale d'un acide, sans aucune difficulté, en prenant indifféremment comme indicateur le tournesol, le méthylorange ou la phtaléine.

Ce dernier indicateur ne peut être employé pour le dosage de l'ammoniaque. C'est le méthylorange qui convient le mieux dans ce cas.

Lorsqu'on doit doser de très petites quantités de bases, on se sert de l'iodoéosine comme indicateur. Pour cela, on introduit 50 à 100 cc. du liquide à titrer, dans un flacon bouché, on agite avec 20 cc. de la solution éthérée d'iodoéosine. L'indicateur passe dans la couche alcaline inférieure qu'il colore en rouge. On titre, avec une solution millinormale d'acide, en agitant de temps en temps. Dès que la base se trouve neutralisée, l'iodoéosine se redissout dans l'éther et la couche aqueuse est décolorée ([15]).

2° Carbonates et bicarbonates alcalins. — Avec les acides normaux, on peut titrer les carbonates alcalins, comme les bases libres, en se servant du méthylorange ou de l'hélianthine comme indicateurs. Ce titrage se fait à froid, l'acide carbonique étant sans action sensible sur ces indicateurs dans les conditions mentionnées.

([13]) Engel. An. Ch. Ph. (6)-**8**-564-1886. — ([14]) W. Autenrick. Ar. der. Pharm. **233**-48-1895. — ([14 a]) Paul Glœss. Moniteur scientifique (5)-**14**-141-1900. — ([15]) F. Mylius et F. Fœrster. Ber. Chem. Gesell. **24**-1482-1891.

[R. ENGEL.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Lorsque les dissolutions de carbonates sont plus étendues (correspondant à des solutions décinormales, par exemple) et qu'on titre avec une solution décinormale d'acide, l'indication finale est moins nette. La quantité de carbonate devient trop faible à la fin de l'opération pour empêcher la dissociation électrolytique de l'acide carbonique qui agit alors sur l'indicateur et détermine la production de la teinte orange. Dans ce cas, on fait bouillir la liqueur, lorsqu'on est arrivé à cette teinte orange, pour chasser l'anhydride carbonique, on laisse refroidir et on achève le titrage par addition de quelques gouttes d'acide titré jusqu'à virage ([16]).

Le tournesol et la phtaléine ne peuvent être employés pour le dosage direct et à froid des carbonates. On peut, au contraire, employer l'un quelconque des indicateurs en se servant de la méthode par reste. On ajoute, au carbonate à doser, un excès connu d'acide titré; on chauffe en faisant passer, dans la liqueur, un courant d'air pour chasser l'acide carbonique, on laisse refroidir et l'on détermine l'excès d'acide par de la soude titrée.

On a indiqué ([17]) qu'avec la phtaléine, le virage a lieu dans le titrage des carbonates, au moment où le carbonate est devenu bicarbonate ([21]). Ce procédé n'est pas pratique. Il faut, en effet, que l'acide carbonique reste dans la liqueur, par conséquent que la solution soit assez diluée. Or, les bicarbonates alcalins subissent l'hydrolyse et cela d'autant plus que les solutions sont plus étendues. En opérant à 0°, on se rapproche de la fin théorique de l'opération, mais toujours avec un virage difficile à saisir ([16]).

3° Bases alcalines et alcalino-terreuses en présence de leurs carbonates. — Soit d'abord le cas d'une base alcaline en présence de son carbonate.

Dans une portion de la liqueur on dose, avec un acide normal et le méthylorange, la somme de la base et du carbonate. A une autre portion de la liqueur, on ajoute un excès de chlorure de baryum qui détermine la précipitation de carbonate de baryum insoluble et la formation de chlorure de sodium. La base caustique subsiste dans la solution ou y est remplacée par une quantité équivalente de baryte. On ajoute alors, à la liqueur, un peu de phtaléine et l'on titre avec un acide connu, qu'il faut ajouter très lentement, et en agitant constamment. La décoloration a lieu dès que la baryte est neutralisée. En prenant ces précautions, le carbonate de baryum n'est pas attaqué par l'acide titré, ou tout au moins l'acide carbonique, qui pourrait être mis en liberté de ce chef, est absorbé par la baryte.

Si l'on a à diluer les liqueurs, il faut évidemment le faire avec de l'eau distillée préalablement débarrassée d'acide carbonique.

On a proposé d'étendre la liqueur après l'addition de chlorure de baryum à un volume déterminé : 100 cc par exemple, et, après agita-

([16]) Küster. Z. anorg. Chem. **13**-140-1897. — ([17]) Warder. Z. anal. Chem. **21**-102-1882.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

tion, de filtrer et de déterminer la base caustique dans 50 cc. de la liqueur filtrée. Ce procédé donne des résultats trop faibles, parce que le papier à filtrer retient toujours de la baryte [19].

Il est préférable de laisser déposer le carbonate de baryum à l'abri de l'air, après dilution de la liqueur à un volume déterminé, de prélever un volume exactement mesuré du liquide limpide surnageant et d'y titrer la base caustique [20].

On dose, de même, les bases alcalino-terreuses en présence de leurs carbonates, par exemple la chaux vive et le carbonate de calcium subsistant dans une chaux. Pour cela, on fait un bon échantillon moyen, on éteint la chaux avec de l'eau distillée débarrassée d'acide carbonique, et l'on dose la chaux par un acide titré, avec la phtaléine, en ayant soin d'ajouter l'acide lentement et d'agiter jusqu'à décoloration. Le carbonate subsiste non décomposé dans la liqueur. On ajoute alors, à la liqueur trouble, une quantité connue et excédente d'acide titré, on chasse l'acide carbonique mis en liberté par l'ébullition et l'on détermine l'excès d'acide par la soude titrée.

Le dosage des bicarbonates alcalins en présence des carbonates peut être ramené au cas du dosage d'un alcali en présence d'un carbonate. Pour cela, dans une prise d'essai, on dose la somme du carbonate et du bicarbonate avec le méthylorange comme indicateur. A une autre prise d'essai, égale à la première, on ajoute un volume connu et excédent de soude caustique titrée. On transforme ainsi le bicarbonate en carbonate neutre. La solution renferme donc un carbonate neutre et de la soude caustique dont on dose l'excès, comme il a été dit plus haut.

4° Alcali libre dans les hypochlorites alcalins. — On peut doser rapidement la soude caustique dans une eau de Javelle ou la base caustique dans tout autre hypochlorite alcalin ou alcalino-terreux au moyen de la phtaléine et d'une liqueur normale d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique.

La méthode repose sur le fait que la phtaléine conserve dans une solution d'hypochlorite sa coloration rouge aussi longtemps que cette solution renferme de la soude caustique; mais aussitôt que cette dernière a disparu, la phtaléine est détruite par le chlore mis en liberté, et on ne peut plus faire revenir sa coloration rouge par l'addition d'un alcali.

Par le contact avec la petite quantité de chlore que chaque goutte d'acide normal peut mettre en liberté (mais qui est immédiatement absorbée par la soude restante) la phtaléine est décolorée peu à peu avant la fin du titrage; il est donc indispensable d'en ajouter de temps en temps une goutte pour s'assurer s'il y a encore ou non de l'alcali caustique [22]. Il y a lieu de remarquer que cette méthode suppose la soude à l'état caustique et qu'elle se trouve dans les hypochlorites, tout au moins partiellement, à l'état de carbonate.

[19] A. Müller. Z. anal. Chem. **1**-84-1861. — [20] R. Lucion et D. de Pæpe. B. Association belge des chimistes, 15e année, n° 1, 1901. — [21] Cameron. Am. J. **23**-471-1900. — [22] Blattner. Soc. Chim. du nord de la France 112-1891.

[R. ENGEL.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

5° Composés divers. — *a*) Les sels alcalins à acide faible, sulfures, arsénites, silicates, borates, peuvent être dosés par alcalimétrie comme les bases libres avec le méthylorange comme indicateur, sur lequel les acides faibles mis en liberté par l'acide titré sont sans action.

b) Tous les ouvrages d'analyse indiquent qu'on peut doser indirectement, par alcalimétrie, les sels alcalino-terreux des acides forts, soit par exemple le chlorure de calcium. On ajoute, à la solution, un excès de carbonate de sodium titré, on fait bouillir jusqu'à ce que le carbonate de calcium précipité soit devenu cristallin, on laisse refroidir, on étend à 100 cc, on filtre, et, dans une partie adéquate de la liqueur filtrée, on détermine l'excès de carbonate de sodium ([25]).

Cette méthode donne des résultats tout à fait inexacts, parce que le carbonate alcalino-terreux entraîne toujours de notables proportions de carbonate alcalin (Engel) ([24]).

Acidimétrie. — 1° Acides en général. — Les acides forts peuvent être dosés par la soude caustique titrée avec tous les indicateurs. Si l'on se sert de phtaléine, il faut avoir soin d'employer, pour diluer la liqueur acide, de l'eau dépouillée d'acide carbonique. Comme pour l'alcalimétrie, il faut aussi que la dilution des liqueurs ne soit pas trop grande.

Les acides d'une force moyenne, notamment les acides organiques ne peuvent être dosés avec le méthylorange; il faut se servir du tournesol ou mieux de la phtaléine.

Les acides faibles, comme l'acide carbonique et les acides plus faibles que lui, ne peuvent plus être titrés directement par les bases, par suite de l'hydrolyse que subissent leurs sels en solution aqueuse.

2° Acides en particulier. — *a*) *Acide fluorhydrique.* — L'acide fluorhydrique est faiblement ionisé dans ses solutions. Pour apprécier sa neutralisation, le méthylorange doit être rejeté; la phtaléine est l'indicateur qui réussit le mieux ([25 et 25 *a*]).

b) *Acide sulfureux.* — Cet acide se comporte comme monométallique en présence du méthylorange, comme bimétallique en présence de la phtaléine. Le dosage est plus précis avec le méthylorange comme indicateur, parce que, dans ces conditions, on échappe à l'influence perturbatrice de l'acide carbonique sur la phtaléine.

c) *Acide disulfurique.* — Le parabichlorure de benzène hexachloré $C^6Cl^6.Cl^2(1,4)$ se dissout dans l'acide sulfurique renfermant de l'acide disulfurique en prenant une belle coloration rouge violet qui disparaît dès que l'acide disulfurique a été transformé en acide sulfurique.

On peut donc déterminer la quantité d'acide disulfurique dans un acide sulfurique de Nordhausen avec le composé C^2Cl^8 comme indicateur. Pour cela, à un volume donné d'acide de Nordhausen, versé dans un

([23]) Treadwell. Lehrbuch der analytischen Chemie **2**-385-1902. — ([24]) Engel. An. Ch. Ph. (6) **13**-376-1888. — ([25]) T. Hage et Yosaka. J. Chem. Soc. **67**-251-1894. — ([25 *a*]) Julius Zellner. Monatsh. Chem. **18**-749-1897.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ballon, on ajoute un peu de l'indicateur en poudre et on agite jusqu'à coloration. On fait alors couler de l'acide sulfurique exactement titré (SO^4H^2 + un dixième de son poids d'eau) jusqu'à disparition de la teinte rouge. On peut ainsi calculer facilement le poids d'eau ajouté et, par suite, la quantité d'acide disulfurique que renfermait l'acide de Nordhausen.

Lorsque l'acide est fortement coloré en brun, la disparition de la teinte est difficile à saisir (Barral) [26].

d) *Acide azoteux.* — Cet acide ne peut être dosé en présence du méthylorange qu'il détruit. On peut ajouter, à la liqueur, un excès de soude titrée et déterminer la quantité de soude non neutralisée par l'acide azoteux à l'aide d'une solution titrée d'acide. Dans ces conditions, le méthylorange peut servir d'indicateur et les résultats sont précis.

Il est bon de titrer aussi l'acide azotique, par retour, lorsqu'on se sert du méthylorange comme indicateur, à cause de l'acide azoteux qu'il peut renfermer.

e) *Acide phosphorique* PO^4H^3. — Le virage correspond à la saturation d'un atome d'hydrogène avec le méthylorange, à la saturation de deux atomes d'hydrogène avec la phtaléine. Le premier de ces virages est bon. Le second est progressif et commence un peu avant la saturation du deuxième atome d'hydrogène; il est suffisant d'ailleurs dans la plupart des cas (Joly) [27].

Le phosphate disodique neutre à la phtaléine, alcalin au tournesol et au méthylorange révèle au bleu C4B la fonction acide faible qui subsiste dans sa molécule. Mais, par suite des phénomènes d'hydrolyse, la neutralisation de cette troisième fonction acide de l'acide phosphorique n'a lieu que sous l'influence d'un excès de base. Aucun virage précis ne pourra donc être obtenu ni avec le bleu C4B, ni avec aucun indicateur (Engel) [28].

Avec les bases alcalino-terreuses, les résultats sont variables. Dans la neutralisation progressive de l'acide phosphorique par une solution décinormale de baryte, on observe la formation d'un précipité gélatineux de phosphate tribarytique qui se redissout par l'agitation au contact du liquide acide. Le méthylorange vire nettement à la saturation de la première fonction acide, à la condition qu'il n'y ait aucun précipité permanent (Cavalier) [29].

Mais ce phosphate monométallique soluble se décompose spontanément, en partie, en acide phosphorique et phosphate dimétallique cristallisé; cette transformation est d'autant plus complète que la concentration est plus grande et la température plus élevée (G. Viard) [30]. Il est évident qu'aucun virage net ne pourra être obtenu pendant cette transformation et, qu'après la transformation, le virage ne saurait conduire à un dosage de l'acide phosphorique.

[26] Barral. B. Soc. Ch. (3)-**17**-744-1897. — [27] Joly. C. R. **102**-317-1886. — [28] Engel. C. R. **102**-214-1886. — [29] Cavalier. B. Soc. Ch. (3)-**25**-793-1901.

[R. ENGEL.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Si, après la saturation de la première fonction acide de l'acide phosphorique, on continue lentement la neutralisation par la baryte, le précipité gélatineux de phosphate tribarytique ne se redissout plus, mais se transforme assez rapidement en précipité cristallin du sel bibarytique. Lorsque le précipité est entièrement cristallisé, le virage avec la phtaléine est remarquablement net au moment exact où la deuxième fonction acide est neutralisée (Cavalier) ([29]); c'est le moyen le plus précis de titrer l'acide phosphorique.

Les phosphates basiques de calcium se transforment moins rapidement et moins exactement en phosphate dicalcique (Blarez) ([31]). Ces phosphates basiques, en présence d'un excès de base (chaux ou baryte), se rapprochent de la formule d'un phosphate quadribasique (Berthelot) ([32]).

f) *Acide arsénique.* — L'acide arsénique, comme l'acide phosphorique, est monobasique avec le méthylorange, bibasique avec la phtaléine.

Avec la baryte et la phtaléine, le virage est plus net qu'avec la potasse ou la soude. Comme pour l'acide phosphorique, il se forme d'abord un précipité gélatineux du sel trimétallique, dont la transformation en précipité cristallin de sel dimétallique est particulièrement rapide; c'est la seule méthode précise de titrage ([27]).

g) *Acide borique.* — L'acide borique peut être dosé, avec la phtaléine comme indicateur, en présence de glycérine. Vraisemblablement, il se forme une combinaison entre la glycérine et l'acide borique, un acide glycéroborique à fonction acide plus forte. Le virage a lieu nettement lorsqu'on a ajouté une molécule de soude pour une molécule d'acide borique $Bo(OH)^3$. Il faut que la teinte rouge, indiquant la fin de l'opération, ne disparaisse pas par addition d'un excès de glycérine; on s'assure ainsi qu'on a ajouté un excès suffisant de ce dernier corps. La glycérine doit nécessairement être bien neutre (Jörgensen) ([33 et 35]).

Pour doser l'acide borique dans un borate, on dissout un certain poids de ce sel, 15 grammes par exemple, dans 500 centimètres cubes. Dans 100 centimètres cubes de cette solution, on titre la quantité de base avec le méthylorange comme indicateur. On prélève une seconde prise de 100 centimètres cubes, on y ajoute le volume d'acide chlorhydrique qu'il a fallu pour la neutralisation, dans le premier essai. L'acide borique se trouve ainsi mis en liberté. On ajoute, à la liqueur, 2 à 3 gouttes de phtaléine et environ 50 centimètres cubes de glycérine et on titre avec de la soude jusqu'à teinte rouge. On ajoute 10 centimètres cubes de glycérine, et, si la teinte disparaît, quelques gouttes de soude, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'addition de 10 centimètres cubes de glycérine ne fasse plus disparaître la teinte.

Lorsque le borate renferme un carbonate, on fait bouillir la liqueur exactement neutralisée par l'acide chlorhydrique titré dans un réfrigérant

([30]) Georges Viard. B. Soc. Ch. 3)-19-749-1898. — ([31]) Blarez. C. R. 103-264-1886. — ([32]) Berthelot. C. R. 132-1377-1901. — ([33]) Jörgensen. Z. angew. Chem. 5-1897. — ([35]) M. Hönig et G. Spitz. Z. angew. Chem. 549-1896.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ascendant, de manière à chasser l'acide carbonique sans perdre d'acide borique et on continue l'opération comme ci-dessus ([35-38]).

3° Sels et acides en présence de sels.

a) On peut doser l'acide d'un sel dont le métal est précipitable par l'hydrogène sulfuré, et, par suite, le métal, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution du sel, jusqu'à précipitation complète du métal à l'état de sulfure. On étend la solution à un volume déterminé et, dans une partie aliquote du liquide filtré, on titre l'acide mis en liberté avec le méthylorange comme indicateur; l'hydrogène sulfuré est sans action sur l'indicateur ([11 a]).

b) Le dosage volumétrique des sulfates a donné lieu à un très grand nombre de travaux. Le procédé Clemm, bien connu, n'est pas exact par suite d'entraînement du carbonate de sodium par le carbonate de baryum précipité.

Le procédé suivant, dû à Muller ([39]), paraît donner de meilleurs résultats. Il est basé sur ce fait que le chlorhydrate de benzidine est fortement hydrolysé en solution et que son acide peut, par suite, être titré par la soude, en présence de phtaléine. D'autre part, le sulfate de benzidine est insoluble dans l'eau en présence du chlorhydrate de benzidine.

Pour doser un sulfate, on fait une dissolution de 30 grammes de chlorhydrate de benzidine dans 1 litre d'eau. On titre un volume déterminé de cette solution. Puis on précipite la solution de sulfate, chauffée près de l'ébullition, par un excès de réactif. Après refroidissement, on complète à un volume connu, on filtre et, dans une partie aliquote du liquide filtré, on titre l'excès de précipitant.

c) Le méthylorange permet de doser les acides inorganiques forts en présence des sels de magnésium, de zinc, d'alumine, etc., à acides forts dont la réaction est acide au tournesol.

d) Enfin, on a souvent signalé l'inexactitude des dosages acidimétriques lorsqu'on opère en présence des sels ammoniacaux. L'erreur avec la phtaléine peut atteindre 25 à 30 pour 100 (Villiers et Dumesnil) ([40]). Cette inexactitude tient à ce que la potasse titrée met l'ammoniaque, base faible, en liberté. Or, nous avons dit qu'on ne pouvait doser l'ammoniaque en présence de phtaléine. Le méthylorange peut encore être employé avantageusement dans cette circonstance. Ce n'est qu'en présence de grandes quantités de sels ammoniacaux que le changement de teinte est difficile à saisir.

R. Engel,
Professeur à l'Ecole centrale.

([36]) Jules Wolff. C. R. **130**-1128-1900. — ([37]) Jones. Am. J. Sc. **7**-137 et **8**-127. — ([38]) Alfred Stock. C. R. **130**-516-1900. — ([39]) W. Muller. Ber. Chem. Gesell. **35**-1587-1902. — ([40]) A. Villiers et E. Dumesnil. B. Soc. Ch. (3)-**23**-253-1900.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

CALCIUM Ca = 40,1

État naturel [1-2]. — Le calcium, métal très oxydable et dont l'oxyde est une base énergique, n'existe dans l'écorce terrestre qu'à l'état combiné.

Il s'y rencontre abondamment sous trois formes principales : les carbonates, les sulfates, les phosphates.

Les carbonates, absents des roches anciennes, se localisent dans les terrains primaires, secondaires et tertiaires. Ils forment, en particulier, une assise importante des terrains secondaires, l'étage crétacé.

Bien que constitués par une même espèce chimique, les carbonates portent des noms distincts, selon leur pureté, leur aspect et leur degré de cristallisation : marnes, pierre à chaux, pierre à bâtir, pierre lithographique, craie, albâtre, calcaire, marbres, aragonite, calcite.

Les sulfates de chaux appartiennent surtout aux terrains secondaires et tertiaires (pliocène). Ils se présentent sous deux états : anhydrite et gypse ou pierre à plâtre, très abondant dans le bassin parisien.

Les phosphates se rencontrent à l'état cristallisé (apatite) ou amorphe (nodules fossiles disséminés à toutes les hauteurs du terrain crétacé).

Les applications agricoles des phosphates en ont fait rechercher avec soin les gisements. En France, ils existent en particulier dans le Lot, la Somme, les Ardennes, le Pas-de-Calais, l'Hérault. Mais les gisements les plus célèbres, par leur importance, sont ceux de Tunisie, d'Espagne, de Russie et des États-Unis.

Diffusion du calcium dans les trois règnes naturels. — Sous l'influence des eaux et de la vie, la chaux s'est répandue dans les terrains superficiels [14]. Ainsi, la terre végétale renferme du carbonate, du chlorure [3] et du sulfate de calcium [15]. Les récifs madréporiques (coraux) sont des formations quaternaires d'aragonite.

L'eau des mers, des lacs et des fleuves contient du carbonate de chaux dissous à l'état de bicarbonate, soit $0^{gr},25$ à $0^{gr},50$ de carbonate neutre par litre, pour l'eau de mer [4 à 8], et $0^{gr},12$ à $0^{gr},17$ pour l'eau des lacs français (Delebecque) [8].

Quantités en milligrammes de carbonate de chaux contenu dans un litre d'eau de quelques fleuves (Deville) [9] :

Garonne.	Seine.	Loire.	Rhône.
64	185	48	115

[1] Et. Dupont. Tableaux géologiques des terrains. Paris, Dunod 1877. — [2] Jannettaz. Les Roches. Paris, Rothschild 1884. — [3] Schlœsing. C. R. **73**-1526-1871. — [4] Vincent. An. Ch. Ph. (5)-**64**-356-1862. — [5] Jacobsen. An. Ch. Pharm. Lieb **167**-28-1873. — [6] Kertbaler. Sitz. Akad. Wien. (2)-**56**-479-1867. — [7] Natterer. Monatsh. Chem. **13**-886-1892 ; **14**-675-1893 ; **15**-596-1894 ; **16**-569-591-673-1895. — [8] Delebecque. C. R. **120**-790-1895. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

En outre, l'eau de mer tient en dissolution du sulfate de chaux (1,4 gr. par litre dans l'eau de la Méditerranée) [10]. Ce sel cristallise sur les tables des marais salants, ou se retrouve, sous forme de gypse et d'anhydrite, dans les dépôts salins des mers anciennes (Van t' Hoff) [11-12].

On trouve également de la chaux dans les tissus des végétaux terrestres [13] ou marins, notamment à l'état d'oxalate. Les cendres des rosacées sont particulièrement calcaires.

La chaux fait partie intégrante de l'organisme animal; combinée à l'acide phosphorique, elle constitue le squelette osseux.

Enfin, le calcium existe dans les météorites [16] et l'analyse spectrale révèle sa présence dans la matière des étoiles fixes et du soleil.

Espèces minérales calcaires [17]. — *Haloïdes* : Fluorine CaF^2, chlorocalcite $CaCl^2$, tachydrite $CaCl^2.MgCl^2.6H^2O$, pachnolite $CaNaF^5,AlF^5,H^2O$, et ses variétés : thomsénolite et gearksutite, nocérine ou oxyfluorure de calcium et de magnésium.

Phosphates : Brushite $Ca^2P^2O^{12}H^{10}$, martinite, isoclase, dahllite, collophane, monetite, apatite $Ca^5Ph^3O^{12}(Cl.Fl)$.

Arséniates : Berzeliite $As^2O^8Ca^5$, rosélite, haidingerite, pharmacolite $As^2O^{15}Ca^2H^{12}$.

Antimoniate : Roméine. *Vanadate* : Vanadiolite. *Niobate* ou *niobotitanate* : Pyrochlore.

Borates : Colemanite $B^6O^{16}H^{10}Ca^2$ et sa variété, pricéite; hayesine $B^4O^{15}H^{12}Ca$, boronatrocalcite ou ulexite $B^4O^7Na^2$, $2B^4O^7Ca$, $18H^2O$.

Carbonates : Aragonite (orthorhombique) et calcite ou spath d'Islande (rhomboédrique) CO^3Ca, alstonite et barytocalcite C^2O^6BaCa, dolomie C^2O^6CaMg, gaylussite $C^2O^{11}H^{10}CaNa^2$, uranothallite ou carbonate hydraté d'uranium et calcium.

Sulfates : Anhydrite SO^4Ca, gypse SO^6CaH^4, glauberite $S^2O^8CaNa^2$, syngenite $S^2O^9H^2CaK^2$, polyhalite $S^2O^8Ca^2$, SO^4K^2, SO^4Mg, $2H^2O$.

Tungstate : Scheelite TuO^4Ca.

Titanate : Perowskite TiO^3Ca.

Silicates : Wollastonite SiO^3Ca, apophyllite $Si^2O^6H^2(Ca,K^2)$. La chaux entre dans la composition de nombreux silicates polybasiques.

Historique. — L'alcalinité de la chaux fut constatée par Black, en 1755, et l'on considéra cette terre alcaline comme un corps simple, jusqu'à Lavoisier. Celui-ci l'envisagea comme un oxyde et Davy d'une part, Berzélius et Pontin de l'autre, en isolèrent le métal en 1808.

Préparation. — Toute préparation du calcium doit être réalisée à l'abri de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote (Moissan) [19]. Elle suppose, en outre, la préparation préalable d'un sel pur.

[9] H. Deville. An. Ch. Ph. (3)-**23**-32-1848. — [10] Dieulafait. An. Ch. Ph. (5)-**14**-581-1878. — [11] Van t'Hoff et Armstrong. Sitz. prüss. Akad. 559-1900. — [12] Vater. Sitz. pruss. Akad. 269-1900. — [13] Malaguti et Durocher. An. Ch. Ph. (3)-**54**-257-1858. — [14] Ljubavin. J. Soc. Ph. Ch. russe **1**-389-1892. — [15] Berthelot et André. An. Ch. Ph. (6)-**15**-114-1888. — [16] Smith. An. Ch. Ph. (5)-**16**-467-1879. — [17] De Lapparent. Minéralogie, Paris, Masson

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le meilleur moyen, selon Richards ([17a]), d'obtenir un sel de calcium pur est la cristallisation répétée du nitrate dans l'eau ou dans l'alcool.

Le nitrate est converti en carbonate, pour être ensuite facilement transformé en un sel quelconque.

1° **Réduction de l'iodure de calcium par le sodium** ([18, 19]). — Cette réduction a été indiquée d'abord par Liès-Bodart et Jobin, mais le métal ainsi obtenu était un mélange de calcium et de sodium. Moissan a modifié cette préparation en ajoutant un grand excès de sodium et en utilisant la solubilité, inconnue avant ses recherches, du calcium dans le métal alcalin. Dans un creuset de fer, d'une contenance d'un litre, on place un mélange de 600 gr. d'iodure de calcium anhydre, cristallisé et grossièrement concassé, avec 240 gr. de sodium, en morceaux de la grosseur d'une noix. Le creuset est fermé par un couvercle à vis et maintenu pendant une heure environ au rouge sombre; on l'agite, de temps en temps, avec une pince, puis on laisse refroidir. Le calcium, soluble dans l'excès de sodium, au rouge sombre, et presque insoluble dans ce métal à son point de solidification, cristallise pendant le refroidissement. Le sodium, extrait du creuset par fragments d'environ 1 cc., est traité par l'alcool absolu. On isole ainsi des cristaux blancs, brillants, hexagonaux de calcium à 98,9 à 99,2 pour 100 ([19a]).

2° **Autres procédés chimiques.** — On a proposé d'effectuer la réduction de l'iodure ou du phosphure de calcium à température élevée ([20]), du chlorure de calcium par le sodium en présence de zinc ([21, 22]), de la chaux ou de son carbonate par le magnésium ([23]) et par le charbon ([19a]). Ces méthodes offrent toutes des inconvénients pratiques plus ou moins graves (Moissan) ([19a]).

3° **Procédés électrolytiques.** — Préparation et distillation de l'amalgame de calcium ([24, 25]). — L'expérience classique, dans laquelle H. Davy ([24]) découvrit les métaux alcalino-terreux, consistait à électrolyser une pâte humide, formée de chaux éteinte et d'un tiers d'oxyde de mercure, entre une lame de platine et un globule de mercure, placé au centre d'une cavité creusée dans la masse. L'amalgame de calcium, recueilli et distillé, abandonnait un globule jaune, oxydable, incomplètement dépouillé de mercure.

Electrolyses directes. — Divers auteurs ont soumis à l'action du courant, non plus l'oxyde, mais l'iodure ou le chlorure fondus ([19a, 29-30]).

1899. — ([17a]) Richards. J. Am. Ch. Soc. **24**-374-1902. — ([18]) Liès-Bodart et Jobin. An. Ch. Ph. (3)-**54**-363-1858. — ([19]) Moissan. C. R. **126**-1753-1898. — ([19a]) Moissan. An. Ch. Ph. (7)-**18**-289-1899. — ([20]) Hare. J. prakt. Ch. **22**-385-1841. — ([21]) Caron. C. R. **48**-440-1859; C. R. **50**-547-1860. — ([22]) Sonstadt. Proceed. litt. and phil. Soc. Manchester 245-1864. — ([23]) Winkler. Ber. Chem. Gesell. **23**-44-122-2645-1890. — ([24]) H. Davy. Ph. T. Roy. Soc. 333-1808. — ([25]) Hare. J. prakt. Ch. **19**- 249-1840. — ([26]) Matthiessen. An. Chem. Pharm. Liebig **93**-277-1855. — ([27]) Bunsen. An. Pogg. **91**-619-1854. — ([28]) Frey. An. Chem. Pharm. Liebig **183**-367-1876. — ([29]) Bela von Lengyel. Math. Naturw. Ber. Ungarn. **14**-180-1878. — ([30]) Borchers et Stockem. Z. Elektroch. **8**-757-1902; Ber. **36**-17-1903. — ([31]) Kurt Arndt.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Au chlorure, on a quelquefois ajouté du chlorure de strontium ([26 à 28]) ou du fluorure de calcium (Otto Ruff et Plato) ([32]).

Propriétés physiques. — Le calcium, préparé selon le procédé de Moissan, est une poudre cristalline, formée de tablettes hexagonales ou de rhomboèdres dérivés, fusibles à 760°. Il se brise par le choc. Sa surface, lorsqu'elle est exempte d'azote, est brillante et d'une couleur blanche, analogue à celle de l'argent. Sa densité est de 1,85. Il raye le plomb et ne raye pas le spath d'Islande.

Le métal de von Lengyel est jaune et de densité 1,554.

Celui de Ruff et Plato est blanc, de densité 1,59; il fond à 780°.

Volatilité. — D'après les essais de Mallet ([34]), basés sur le chauffage des trois oxydes alcalino-terreux, en présence d'aluminium, au four à vent, le calcium serait le plus volatil des trois métaux. Mais cette opinion, fondée sur des expériences indirectes, est contraire aux observations récentes sur la volatilisation rapide du baryum (Guntz).

Conductibilité électrique. — La conductibilité de l'argent étant prise égale à 100, celle du métal de Matthiessen était de 22,14 à 16°,8 ([35]).

Spectroscopie ([43 à 56]). — Les sels de calcium, volatilisés dans la flamme du gaz, sont caractérisés au spectroscope par deux groupes de raies intenses, orangées ($\lambda = 620{,}2$; 618,1) et vertes ($\lambda = 554{,}5$ et 551,7).

Le spectre d'étincelles ne diffère pas notablement du précédent ([42]).

Réfraction spécifique : 9,11 ([39]). Le pouvoir réfringent des solutions salines a été étudié par Valson et par Bender ([40–41]).

Constantes moléculaires des sels de calcium. — Dimension de la molécule, calculée d'après la résistance électrique des solutions salines

$$1/2\,Ca = 148 \times 10^{-9}\ cm\ (Jæger)\ ([38]).$$

Propriétés chimiques ([19 a]). — Le calcium s'unit à l'hydrogène au rouge en donnant un hydrure CaH^2. Il se combine violemment au fluor, au chlore, au brome, à l'iode, à froid ou après échauffement préalable.

Il brûle dans l'oxygène à partir de 500° et la chaux, produite par la réaction, est fondue et partiellement volatilisée. Il brûle aussi dans l'air, en fixant à la fois l'oxygène et l'azote.

Le soufre, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine, le carbone et le silicium se combinent directement à lui. Il s'allie au mercure, et l'amalgame, distillé dans un courant d'azote, abandonne un résidu d'azoture de calcium. Il réduit les fluorures et chlorures alcalins et ramène l'iodure de calcium à l'état de sous-sel rouge (Moissan).

Action du calcium sur les composés oxygénés. — Le calcium dégage de l'hydrogène au contact de l'eau et se transforme en hydroxyde. Il décom-

Z. Elektroch. **8**-861-1902. — ([32]) Ruff et Plato. Ber. Chem. Gesell. **35**-3612-1902. — ([35]) Muthmann, Hofer et Weiss. An. Chem. Pharm. Liebig **320**-231-1901. — ([34]) Mallet. Ch. Soc. **30**-354-1876. — ([35]) Matthiessen. An. Pogg. **100**-177-1857. — ([36]) Moissan. C. R. **128**-384-1899. — ([37]) Wanklyn. An. Ch. Ph. (3)-**55**-344-1859. — ([38]) Jæger. Monatsh. **8**-502-1887. — ([39]) Kannonikow. J. Soc. Ph. Chem. russe 119-1884. — ([40]) Valson. C. R. **76**-224-1873. —

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

pose le gaz sulfureux au rouge et prend feu dans le bioxyde d'azote.

Les anhydrides phosphorique, borique, silicique sont réduits par lui; le gaz carbonique subit une décomposition complexe avec formation de carbone, de chaux et de carbure de calcium. Les oxydes de carbone, de potassium, de sodium, de lithium [36] sont également réduits (Moissan).

Action des acides. — L'attaque du calcium est très lente par l'acide nitrique fumant, immédiate par l'acide sulfurique, violente par l'acide chlorhydrique.

Action des composés hydrogénés. — Les gaz chlorhydrique et sulfhydrique forment respectivement du chlorure et du sulfure de calcium. Avec le gaz ammoniac, au rouge naissant, il se fait à la fois de l'hydrure et de l'azoture. A — 40°, l'ammoniaque liquéfié se combine au calcium, en donnant un corps solide, à reflets mordorés, le calcium-ammonium (Moissan).

L'acétylène au rouge se décompose en présence de calcium et abandonne ses deux éléments pour former de l'hydrure et du carbure de calcium. Enfin, le bromure et l'azoture de bore sont réduits avec production de bore, de bromure et d'azoture de calcium.

Le calcium attaque le zinc-éthyle (Wanklyn) [37].

Propriétés physiologiques. — Rôle physiologique. — Les composés du calcium forment une partie indispensable de notre alimentation, et son absence entraine le rachitisme [38].

Les sels de calcium coagulent le sang [59-60]. Cette action est neutralisée par l'addition de petites quantités d'oxalates ou de fluorures qui précipitent les sels de calcium [61]. Le citrate trisodique s'oppose également à la coagulation (Sabbatani) [62].

Toxicité. — Les sels de calcium sont peu ou pas toxiques. Cependant, administrés à haute dose, ils deviennent des poisons musculaires. 5 gr. de chlorure de calcium, injectés à un chien de taille ordinaire, provoquent une mort foudroyante [63].

Thérapeutique. — La chaux et son carbonate sont des antidotes des acides. Les phosphates ont une influence reconnue sur le développement des os et favorisent la nutrition. Ils ont été recommandés pour le traitement du mal de Pott (Piorry) [64].

Le sulfure de calcium est un épilatoire énergique.

[41] Bender. An. Ph. Chem. Wied. **20**-560-1883. — [42] Lecoq de Boisbaudran. Spectres lumineux. Paris, Gauthier-Villars 1874. — [43] Kirchoff et Bunsen. An. Ph. Chem. Pogg. **110**-161-1860. — [44] Thalen. An. Ch. Ph. (4)-**18**-226-1869. — [45] Crookes. An. Ch. Ph. (6)-**3**-149-1884. — [46] Lockyer. An. Ch. Ph. (5)-**7**-570-1876; An. Ch. Ph. (5)-**16**-125-1879. — [47] Gouy. An. Ch. Ph. (5)-**18**-57-1879. — [48] Blochmann. J. prakt. Ch. **4**-282-1871. — [49] Ciamician. Monatsh. **1**-645-655-1880. — [50] Kayser et Runge. An. Ph. Chem. Wied. **43**-391-401-1891. — [51] Rydberg. An. Ph. Chem. Wied. **50**-651-1893. — [52] Lehmann. An. Ph. Chem. Wied. **8**-643-1902. — [53] Eder et Valenta. Denkschrift Akad. Wien. **67**-11-1898. — [54] Abney. Proc. Roy. Soc. **32**-445-1881. — [55] Liveing et Dewar. An. Ch. Ph. (5)-**25**-197-1882. — [56] Diacon. An. Ch. Ph. (4)-**6**-21-1865. — [57] Crookes. An. Ch. Ph. (5)-**23**-561-1881. — [58] Voit. Zeit. Biol. **16**-55-1880. — [59] Pekelharing. J. Chem. Soc. **62**-87-1892. — [60] Griesbach. Centr. med. Wiss. n° 27, 1892. — [61] Arthus et Pagès. Arch. de Physiol. n° 4, 1890. — [62] Sabbatani. Mém. Ac. Turin **51**-267-1901; **52**-215-1902. — [63] Rabuteau et Ducoudray. C. R. **76**-349-1873. — [64] Piorry. C. R. **36**-609-1853. — [65] Braconnot. An.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

L'iodure et l'hypophosphite s'appliquent aux mêmes usages que les sels alcalins correspondants.

Action des composés calcaires sur les végétaux. — Les sels de calcium sont toxiques pour les plantes [65], beaucoup plus que pour les animaux.

En ce qui concerne les végétaux supérieurs, les carbonate, sulfate et fluorure de calcium ne sont pas toxiques, mais l'iodure l'est fortement [66].

Caractères et analyse. — Les sels de chaux ne précipitent ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfhydrate d'ammoniaque, ni par l'ammoniaque en liqueur étendue.

Ils précipitent par le carbonate et le phosphate d'ammoniaque, en liqueur ammoniacale; par l'oxalate d'ammoniaque, en solutions ammoniacale et acétique; par l'acide sulfurique, en solution légèrement chlorhydrique, additionnée d'un volume d'alcool.

Ils communiquent à la flamme une coloration rouge jaunâtre, dont l'examen spectral est le plus sûr moyen de déceler le calcium.

Dosage du calcium [67]. — Le calcium se précipite quantitativement à l'état de sulfate, d'oxalate ou de carbonate; on le pèse sous forme de sulfate, de carbonate ou d'oxyde. Il se dose volumétriquement par réaction du permanganate de potassium sur l'oxalate de chaux en liqueur sulfurique.

Pour la *séparation* du calcium d'avec le strontium et le baryum, consulter les caractères analytiques de ces derniers métaux.

Déterminations du poids atomique du calcium.

40,3	Thénard [68].	
40,3	Berzélius [69].	Saturation de la chaux par l'acide sulfurique.
40,008	Erdmann et Marchand [70].	Calcination du spath d'Islande.
40,02	Dumas [71].	Analyse du chlorure de calcium.
39,975	Herzfeld [72].	Calcination du carbonate de chaux précipité.
40,142	Hinrichsen [73].	Calcination du spath d'Islande.
40,126	Richards [17 *a*].	Analyse du chlorure de calcium pur.

Ces quatre derniers nombres sont calculés sur la base : $O = 16$.

La commission internationale des poids atomiques adopte, en 1905, la valeur 40,1.

Applications et industrie. — Les principales industries auxquelles s'appliquent les composés du calcium sont : la fabrication des ciments et mortiers, du plâtre, du verre, du carbure de calcium, du sucre et des alcalis caustiques, le blanchiment, la saponification et l'amendement agricole.

Les plus importantes de ces industries font l'objet d'articles spéciaux. (Voyez plus loin : *Industrie du carbure de calcium, des phosphates, des mortiers* et *du verre.*)

Ch. Ph. (1)-**61**-187-1807. — [66] *Coupin.* C. R. **130**-791-1900. — [67] Hinds. Chem. N. **73**-285-1896. — [68] Thénard. Rech. physico-chimiques. **1**-50-1811. — [69] Berzélius. An. Liebig **46**-241-1843. — [70] Erdmann et Marchand. J. prakt. Ch. **26**-461-1842; **31**-257-1844; **37**-75-1846; **50**-237-1850. — [71] Dumas. An. Ch. Ph. (3)-**55**-191-1859. — [72] Herzfeld. Ber. Chem. Gesell. **34**-559-1901. — [73] Hinrichsen. Z. Phys. Ch. **39**-311-1901; **40**-746-1902. — [74] Moissan. C. R.

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

HYDRURE DE CALCIUM $CaH^2 = 42,12$ (Ca : 95,20 ; H : 4,79)

Préparation. — Action de l'hydrogène sec sur le calcium métallique (Moissan) ([74]). — Sur le métal, contenu dans une nacelle de nickel, on fait passer un courant d'hydrogène, débarrassé d'oxygène et d'azote grâce à une colonne de bore chauffé au rouge. On maintient une pression de 4 à 5 cm de mercure. Au rouge sombre, le métal prend feu et se transforme en hydrure. Il faut opérer sur 5 à 6 gr au plus de métal ou le fractionner en plusieurs nacelles.

Le métal de von Lengyel s'unirait à l'hydrogène à la température ordinaire en donnant une masse grise.

Propriétés physiques. — L'hydrure de calcium est une matière blanche, fondue, cristalline, dissociable à 600°, dans le vide, et sans dissolvant connu. $D = 1,7$ (Moissan) ([19 a]).

Propriétés chimiques. — Contrairement aux hydrures de strontium et de baryum, celui-ci ne condense pas l'hydrogène (H. Gautier) ([73]).

Il brûle dans les halogènes, au rouge vif, avec formation d'hydracides. Stable à l'air, même au rouge, il n'est détruit par l'oxygène qu'à la température du chalumeau. Le phosphore et le carbone donnent, avec cet hydrure, du phosphure et du carbure de calcium, l'un à 500°, l'autre à 800°. Il réduit les oxydants avec incandescence (Moissan).

L'acide nitrique fumant ne réagit pas sur ce corps ; l'acide sulfurique concentré est réduit à chaud. Étendus d'eau, ces deux acides le détruisent violemment avec dégagement d'hydrogène. Avec l'anhydride carbonique, il donne un formiate ; avec l'anhydride sulfureux, un hydrosulfite (Moissan). La propriété la plus frappante de l'hydrure de calcium est de décomposer l'eau à froid, avec départ d'hydrogène (Moissan), fait déjà signalé par Winkler pour un hydrure impur ([76]).

FLUORURE DE CALCIUM $CaF^2 = 78,1$ (Ca : 51,54 ; F : 48,65)

État naturel. — Le fluorure de calcium naturel ou fluorine, répandu principalement dans les filons métallifères, se présente en cristaux pseudo-cubiques ([77]) généralement transparents, tantôt incolores, tantôt colorés en jaune, bleu ou violet par des hydrocarbures. Il a été formé probablement par voie humide.

Il contient parfois du chlore ([78]), du fluor ([108]), et certains échantillons du Cumberland ([79]) renferment des inclusions d'eau liquide ([82]).

Le fluorure de calcium existe en petite quantité dans les os ([80]) ; il se rencontre, à l'état dissous, dans certaines eaux minérales ([81]) (Carlsbad).

Préparation. — On précipite le chlorure de calcium par le

127-29-1898. — ([73]) H. Gautier. C. R. **134**-1110-1902. — ([76]) Winkler. Ber. Chem. Gesell. **24**-1974-1891. — ([77]) Von Lasaulx. Jahresb. Minéral. 134-1875. — ([78]) Kersten. An. Chem. Pharm. Liebig **8**-279-1833. — ([79]) Wyrouboff. B. Soc. Ch. (1)**5**-334-1866. — ([80]) Frémy. An. Ch. (3)-**43**-64-1855. ([81]) Wilson. Chem. Gaz. Francis 1846. — ([82]) Mallet. J. Chem. Soc. **32**-144-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

fluorure de potassium ([83]). Le précipité est gélatineux, lorsqu'on opère en liqueur concentrée, cristallin en liqueur étendue et bouillante (Moissan) ([84]).

Modes de formation. — 1° Saturation de l'acide fluorhydrique par le carbonate de chaux (Berzélius) ([85]);

2° Action de l'acide fluorhydrique gazeux sur la chaux ou le chlorure de calcium, secs (Poulenc) ([85]);

3° Action d'une solution de chlorure de calcium sur le fluosilicate de calcium, à 250°, sous pression (Scheerer et Drechsel) ([86]);

4° Fusion d'un mélange de chlorures de calcium et de sodium avec le fluorure de sodium (Rœder) ([85 a]);

5° Fusion du chlorure de calcium sec avec le fluorhydrate de fluorure de potassium. Après reprise par l'eau, le sel se présente en cubes nettement définis ([85]). Toutes ces méthodes, sauf les deux premières, donnent un sel cristallisé;

6° Enfin, on peut obtenir synthétiquement le fluorure de calcium par l'action du fluor sur le calcium (Moissan).

Transformation du fluorure amorphe en fluorure cristallisé. — 1° Le fluorure amorphe, traité par les chlorures alcalins fondus, cristallise en octaèdres, mélangés d'un fluochlorure en fines aiguilles ([85]);

2° Fusion du fluorure amorphe avec un mélange de chlorure et de fluorhydrate de fluorure de potassium ([85]);

3° Action de l'acide chlorhydrique, pendant 10 heures, à 240° ([86]);

4° Le bicarbonate de soude, décomposé à chaud, sous pression, par l'acide chlorhydrique, selon la méthode de de Sénarmont ([87]), transforme également le fluorure amorphe en sel cristallisé, après 60 heures de contact, à 250°.

Propriétés physiques. — Densité de la fluorine : 3,183 ([88]); Densité du fluorure précipité : 3,15 ([89]). P F = 902° ([90-91]).

Chaleur spécifique : 0,215 (Regnault) ([92]), 0,209 (Kopp) ([93]). Coefficient de dilatation : 0,00062 (Kopp) ([94]). Constante diélectrique de la fluorine : 6,8 ([95]). Indice de réfraction pour la raie D, $n = 1{,}434$ ([96 à 100]). Sa surface s'électrise sous l'action de la lumière ([101]). Certains échantillons colorés de fluorine sont phosphorescents ([102]); cette propriété disparaît à 300°, en même temps que le minéral devient incolore ([103]).

Quelques fluorines, celle de Welsendorf, en particulier, émettent

1877. — ([83]) Berzélius. An. Ch. (2)-**27**-58-1824. — ([84]) Moissan. B. Soc. Ch. (3)-**5**-152-1891. — ([85]) Poulenc. An. Ch. (7)-**2**-25-1894. — ([85 a]) Rœder. Dissert. Gœttingen 1863. — ([86]) Scheerer et Drechsel. J. prakt. Ch. (2)-**7**-63-1873. — ([87]) De Sénarmont. An. Ch. (3)-**32**-156-1851. — ([88]) Kenngott. Sitz. Akad. Wien. **10**-295-1853. — ([89]) Schrœder. Dichtigkeitsmessungen. Heidelberg 1873. — ([90]) Magnus. An. Ph. Ch. Pogg. **20**-482-1830. — ([91]) Carnelley. J. Chem. Soc. **33**-273-1878. — ([92]) Regnault. An. Ch. (3)-**1**-129-1841. — ([93]) Kopp. An. Chem. Pharm. Liebig. Sup. **3**-289-1865. — ([94]) Kopp. An. Chem. Pharm. Liebig **81**-46-1852. — ([95]) P. Curie. An. Ch. (6)-**17**-385-1889. — ([96]) Fizeau. An. Ch. (3)-**66**-429-1862. — ([97]) Mülheims. Z. Kryst. **14**-202-1888. — ([98]) Sarasin. Ar. Sc. ph. nat. (3)-**10**-303-1883. — ([99]) Stefan. Sitz. Akad. Wien. (2)-**63**-239-1871. — ([100]) Rubens et Snow. An. Ph. Chem. Wied. **46**-529-1892. — ([101]) Hankel. An. Ph. Chem. Wied. **2**-66-1877. — ([102]) Brewster. An. Ch. (2)-**14**-288-1820; (3)-**38**-376-1853. — ([103]) Wyrouboff. B. Soc. Ch. (2)-**49**-758-1888. — ([104]) Schafhäutl. An. Chem. Pharm.

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

une odeur spéciale alliacée, quand on les pulvérise. La matière, qui se dégage, possède des propriétés oxydantes, car si la pulvérisation se fait au contact de l'eau, le liquide bleuit l'iodure de potassium amidonné. La cause de ce phénomène a été rapportée à l'acide hypochloreux ([104]), à l'ozone ([105–106]), à un perfluorure ([107]), à des hydrocarbures ([70]), enfin à des traces de fluor libre (Becquerel et Moissan) ([108]), inclus dans les cristaux.

Une partie de fluorine naturelle se dissout dans 26 545 parties d'eau à 15° ([109]). Le fluorure de calcium est plus soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique ([110]); il se dissout dans les acides concentrés froids et dans l'acide chlorhydrique étendu et chaud, surtout en présence de fluorure de silicium.

Propriétés chimiques. — Chaleur de formation : $Ca + F^2 = CaF^2_{ppté} + 218\,400^{cal}$ ([111]). Le fluorure de calcium est décomposé au rouge par le chlore rigoureusement sec, en donnant du fluochlorure de calcium. Il forme avec l'oxygène un oxyfluorure ([112]). Il attaque le sulfure de carbone avec formation de sulfure de calcium et probablement de fluorure de carbone.

La vapeur d'eau, au rouge, le transforme en chaux avec dégagement d'acide fluorhydrique ([113]); il est désagrégé par le carbonate de potasse. Avec le sulfate d'alumine, il se fait, à température ordinaire et mieux à chaud, une transformation rapide en sulfate de chaux et fluorure d'aluminium (Friedel) ([114]).

Par réaction du phosphate de soude au rouge, on obtient des petits cristaux d'apatite, et la masse, épuisée par l'eau, abandonne une faible quantité de fluorure de sodium ([115]).

Applications. — La fluorine impure sert à fabriquer l'acide fluorhydrique; elle est utilisée comme fondant en métallurgie. On l'a proposée pour la fabrication du verre opale ([116]).

Fluorhydrate de fluorure de calcium $CaF^2.2HF.6H^2O$. — Le fluorure de calcium s'unit à l'acide fluorhydrique en donnant un sel acide. Pour l'obtenir, on traite la chaux par l'acide concentré, puis on évapore lentement à basse température. Petits cristaux indéterminables, dissociés par l'eau bouillante en acide fluorhydrique et fluorure neutre.

Combinaisons du calcium et du chlore. — Le calcium forme un chlorure $CaCl^2$, et probablement un sous-chlorure CaCl, signalé dans l'action du calcium sur le chlorure de calcium ([19 a et 30]).

Lieb. **46**-344-1843. — ([105]) Schœnbein. B. Acad. Munich 1865. — ([106]) Schrœtter. Sitz. Akad. Wien. **41**-727-1860. — ([107]) Lœw. Ber. Chem. Gesell. **14**-1144-1887. — ([108]) Becquerel et Moissan. C. R. **111**-669-1890. — ([109]) Wilson. Report of Brit. Assoc. 38-1846. — ([110]) Nicklès. An. Ch. (3)-**53**-353-1858. — ([111]) Guntz. An. Ch. (6)-**3**-5-1884. — ([112]) Frémy. An. Ch. (5)-**47**-5-1856. — ([113]) Berthier. An. Ch. Ph. (2)-**38**-253-1828. — ([114]) Friedel. B. Soc. Ch. (1)-**21**-241-1874. — ([115]) Briegleb. An. Chem. Pharm. Liebig **97**-95-1856. — ([116]) Weinreb. Polyt. J. Dingler **256**-361-1884. — ([117]) Richards. J. Am. Ch. Soc. **24**-374-1902. — ([118]) Gay-Lussac et

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

CHLORURE DE CALCIUM $CaCl^2 = 111$ (Ca : 36,12 ; (Cl : 63,87)

Préparation. — On le prépare en desséchant le chlorure hydraté.

Pour obtenir du chlorure de calcium exempt d'oxygène, il faut le fondre dans un courant de gaz chlorhydrique et remplacer ce gaz, pendant le refroidissement, par de l'azote mélangé de gaz chlorhydrique, puis par de l'azote pur ou de l'air [117].

Formation. — On peut obtenir le chlorure de calcium : 1° par l'action du chlore sur le calcium ;

2° Par l'action du chlore sur la chaux vive. La chaux devient incandescente et l'oxygène est déplacé par le chlore [118-119] ;

3° Par l'action du gaz chlorhydrique sur la chaux vive. La réaction énergique à haute température, ne se produit plus avec l'acide chlorhydrique liquéfié par refroidissement et compression [120].

Propriétés physiques. — Le chlorure de calcium, anhydre et fondu, est un corps incolore et vitreux, lorsqu'il est bien pur.

La phosphorescence qui lui fit attribuer autrefois le nom de *phosphore de Homberg* ne se produit sans doute qu'en présence d'impuretés.

$D = 2,12$ à $2,24$ [121 à 123] ; PF = 700 à 800° [91, 124 à 126] ; 755° (H. Le Chatelier) [127].

Chaleur spécifique : de 23 à 99° : 0,16419 (Regnault) [92].

Conductibilité électrique du sel fondu, de 710 à 760° : 1 à 1,22 [125].

Conductivité moléculaire : 0,0588 [125].

Propriétés chimiques. — Chaleur de formation : $Ca + Cl^2 = CaCl^2_{sol} + 169\,900^{cal}$ [128].

Action de l'eau. — Le chlorure de calcium absorbe énergiquement l'humidité [129], et sa dissolution dans l'eau est une véritable réaction chimique, accompagnée d'un dégagement de chaleur. Une molécule de chlorure de calcium anhydre, en se dissolvant dans 9 molécules d'eau, dégage 14 150 calories [130].

La chaleur de dissolution de ce sel, dans 200 molécules d'eau à 1°, est exprimée par la formule $S = + 17\,480 + 72,4(t-15)$ [131].

D'ailleurs, la chaleur de dissolution du sel récemment fondu surpasse de 300^{cal} celle du même sel conservé pendant deux mois [131], ce qui indique l'existence d'une modification physique.

100 parties d'eau à 0° dissolvent en chlorure anhydre :

Thénard. Rech. **2**-145-1811. — [110] Weber. An. Ph. Ch. Pogg. **112**-619-1861. — [120] Gore. Ph. Mag. (4)-**29**-541-1865. — [121] Filhol. An. Ch. Ph. (3)-**21**-417-1847. — [122] Quincke. An. Ph. Chem. Pogg. **138**-141-1869. — [123] Schrœder. An. Chem. Pharm. Liebig **174**-249-1874. — [124] Carnelley. J. Chem. Soc. **29**-489-1876. — [125] L. Poincaré. An. Ch. (6)-**21**-310-1890. — [126] Mac Crae. An. Ph. Chem. Wied. **55**-95-1895. — [127] H. Le Chatelier. B. Soc. Ch. (2)-**47**-300-1887. — [128] Berthelot. Thermochimie 1897. — [129] Busnikoff J. Soc. ph. ch. russe **29**-482-1896. — [130] Ditte. C. R. **85**-1105-1877. — [131] Berthelot et Ilosvay. An. Ch. Ph. (5)-**29**-308-1883. — [132] Kremers. An. Ch. Ph. Pogg. **99**-444-1856 ; **103**-

[H. COPAUX.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

49,6 (Mulder) [135], 64,37 (Poggiale) [134], 58,55 (Hammerl) [133], 60,3 (Engel) [136].

Solubilités à diverses températures [132] : 100 parties d'eau dissolvent :

T°	0	5	10	15	20	25	30	35 [135] (Mulder)
$CaCl^2$	49,6	54	60	66	74	82	95	100
T°	35	40	50	60	70	80	90	95	99
$CaCl^2$	104	110	120	129	136	142	147	151	154 gr.

Action de l'acide chlorhydrique dissous. — Le chlorure de calcium fondu, ajouté à une solution contenant 50 pour 100 d'acide chlorhydrique, se dissout avec élévation de température.

La solubilité du chlorure diminue à mesure que la proportion d'acide chlorhydrique augmente. A 15°, 100 gr d'eau dissolvent 70 gr de chlorure anhydre; 100 gr d'un mélange à 50 d'acide chlorhydrique pour 100 d'eau n'en dissolvent que 27 gr (Ditte) [137].

Quantités de chlorure de calcium contenues dans 10 cm^c d'une solution saturée, contenant des quantités variables d'acide chlorhydrique (Engel) [136] :

HCl	$CaCl^2$	HCl	$CaCl^2$
0	92,7	43,45	55,75
9,1	83,7	63,5	36,25
16	77,1	95	20,5
29,25	66,25		

Autres propriétés. — Le chlorure de calcium anhydre est insoluble dans l'acide carbonique liquide [138]. Il est attaqué, à froid, par le fluor avec dégagement de chlore (Moissan).

Soumis à l'action du brome, à 400°-500°, il perd une partie de son chlore, qui est remplacé par du brome [139]. Fondu à l'air, il perd aisément du chlore et absorbe de l'oxygène, en devenant alcalin. Il se combine à l'ammoniac (voir page 520).

La vapeur d'eau le décompose au rouge, avec formation d'acide chlorhydrique (Pelouze) [140]. Cette action est facilitée par la présence de silicate d'alumine (Solvay) [141].

On a proposé de transformer les silicates alcalins en chlorures par réaction avec le chlorure de calcium, en présence de vapeur d'eau [142]. L'acide acétique, l'acide phosphorique, l'acide borique décomposent le chlorure de calcium (Vogel) [143-144].

L'anhydride azoteux déplace une partie du chlore qu'il contient [145-146].

Le carbonate et le sulfure de baryum font double échange avec lui à haute température [147]. De même, le sulfure de calcium [148], le nitrate

65-1858. — [133] Mulder. Bydragen tot de geschiedenis van het Scheikundig gebonde Water 1864. — [134] Poggiale. An. Ch. (3)-**8**-469-1843. — [135] Hammerl. Sitz. Akad. Wien. **72**-667-1875. — [136] Engel. An. Ch. (6)-**13**-382-1888. — [137] Ditte. An. Ch. (5)-**22**-558-1881. — [138] Cailletet. C. R. **75**-1271-1872. — [139] Berthelot. An. Ch. (5)-**29**-348-1883. — [140] Pelouze. C. R. **52**-1267-1861. — [141] Solvay. Polyt. J. Dingl. **255**-307-1885. — [142] Tixier. Monit. Scient. 218-1900. — [143] Piccard. Schweiz. polyt. J. **11**-83. — [144] Vogel. J. Pharm. Ch. (2)-**5**-61-1819. — [145] Mauthner et Suida. Monatsh. **15**-107-1894. — [146] Salkowski. An. Chem. Pharm. Liebig **173**-62-1874. — [147] Rosenstiel. B. Soc. ind. Mulh. **40**-154-1870. — [148] Lunge. Polyt. J.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

de potasse et le carbonate de magnésie (149). Il est réduit par le magnésium au rouge (150).

Il est soluble, dans l'alcool absolu, en formant une combinaison (151) : 10 parties d'alcool dissolvent, à 86°, 7 parties de chlorure anhydre.

De ces dissolutions, on extrait, par évaporation, un corps cristallisé : $CaCl^2.5C^2H^6O$ (Heindl) (152).

Il en est de même avec les alcools isobutylique et amylique.

Divers corps organiques entrent en combinaison avec le chlorure de calcium; tels sont, entre autres, l'éther acétique (153), la phénylhydrazine (154), l'aniline (155).

Le chlorure de calcium transforme l'alcool en éther (155 a) à 300°.

Applications. — Les propriétés déshydratantes du chlorure de calcium anhydre le font employer dans la dessiccation des gaz et la conservation des graines et légumes.

On l'a proposé en outre pour la purification du gaz d'éclairage (156 a) et l'extraction du sucre.

Chlorure de calcium hydraté. — Les hydrates de chlorure de calcium, les plus anciennement connus, sont le di- et l'hexahydrate (Graham et Mitscherlich). De Coppet (162), en se basant sur la température de congélation des dissolutions de chlorure, admettait en outre, un hydrate à $15H^2O$. Les travaux réunis de Thomsen, Coppot (158), Lescœur (159), Müller-Erzbach (160) et Bakhuis-Roozeboom (161) amènent à concevoir cinq hydrates, soit un hexa-, deux tétrahydrates isomères, un bi- et un mono-hydrate.

Les expériences de Bakhuis-Roozeboom offrent un intérêt particulier, en ce que leur auteur a décrit les conditions d'existence et d'isolement des divers hydrates :

— $CaCl^2.6H^2O$. Ce corps s'obtient toujours quand on refroidit au-dessous de 30° une dissolution contenant au plus 102,7 parties de chlorure anhydre pour 100 parties d'eau.

— $CaCl^2.4H^2O$ (β). Grandes lames transparentes, obtenues par refroidissement entre 38° et 78°, des solutions contenant un peu moins d'eau, c'est-à-dire renfermant 127,5 à 103 parties de chlorure anhydre dans 100 parties d'eau. Lefebvre a extrait ce corps, entre + 15° et — 15°, d'une dissolution à 120 parties de chlorure pour 100 parties d'eau (163).

Cet hydrate se transforme aisément en tétrahydrate α, par refroidisse-

Dingl. **243**-157-1882. — (149) Borsche et Brunjes. Brevet allemand 46 727-1888. — (150) Seubert et Schmidt. An. Chem. Pharm. Liebig **267**-218-1892. — (151) Graham. J. Pharm. Ch. (2)-**15**-113-1829. — (152) Heindl. Monatsh. **2**-200-1881. — (153) Allain Le Canu. C. R. **100**-110-1885. — (154) Moitessier. C. R. **127**-722-1898. — (155) Tombek. An. Ch. Ph. (7)-**21**-387-1900. — (155 a) Berthelot. An. Ch. Ph. (3)-**38**-60-1853. — (156) Isambert. C. R. **86**-968-1878. — (156 a) Roustan. Brevet allemand 46 135. — (157) H. Rose. An. Ch. Ph. (2)-**62**-315-1836. — (158) Coppot. An. Ch. Ph. (4)-**25**-519-1872. — (159) Lescœur. C. R. **92**-1158-1881. — (160) Müller-Erzbach. An. Ph. Chem. Wied. **27**-629-1886; Z. phys. Ch. **21**-545-1896. — (161) Bakhuis-Roozeboom. Rec. Pays-Bas **8**-1-1889. — (162) De Coppet. An. Ch. (4)-**25**-519-1872. — (163) Lefebvre. C. R. **70**-684-1870. —

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ment au-dessous de 18° ou sous l'influence d'un germe de sel α. Au-dessus de 58°,4 il donne l'hydrate $CaCl^2.2H^2O$ en petites paillettes.

— $CaCl^2.4H^2O$ (α). Ce sel résulte de la transformation du précédent ou de la fusion répétée des cristaux d'hexahydrate.

Ses dissolutions sont stables de 29°,8 à 45°,3, puis le sel qu'elles renferment se transforme en bihydrate.

— $CaCl^2.2H^2O$. Sa préparation résulte des observations précédentes. Il cristallise encore dans les solutions chlorhydriques de chlorure (Ditte) (157).

— $CaCl^2.H^2O$. La transformation du bihydrate en monohydrate ne se fait que sous une pression supérieure à une atmosphère. On vaporise l'eau à 160° dans un appareil clos. Les paillettes floconneuses sont remplacées par des baguettes cristallines qui se déposent au fond du vase.

Combinaisons ammoniacales du chlorure de calcium. — 100 parties de chlorure de calcium absorbent environ 119 parties d'ammoniaque. Cette combinaison ammoniacale, instable, est détruite par toutes les causes de dissociation : élévation de température, passage de l'air ou présence d'acide sulfurique.

Selon Isambert, il existe, dans cette dissociation, trois étapes distinctes, correspondant à des corps définis :

$CaCl^2$, $2AzH^3$; $CaCl^2$, $4AzH^3$; $CaCl^2$, $8AzH^3$ (158).

CHLORURE DE CALCIUM HYDRATÉ $CaCl^2.6H^2O = 219,12$

(Ca : 18,30; Cl : 32,35; H^2O : 49,34)

Tout ce qui concerne le chlorure de calcium hydraté, sans autre désignation, sera rattaché à cet hydrate.

État naturel. — Le chlorure de calcium existe en petite quantité dans la plupart des eaux et dans le sol. On l'a signalé à l'état solide à Guy's Cliff (Angleterre) (164).

Préparation. — On dissout du carbonate de chaux ou de la chaux pure dans l'acide chlorhydrique et l'on produit la cristallisation de la liqueur fortement concentrée.

La chaux pure ou son carbonate s'obtiendra par la calcination du marbre blanc et, mieux encore, par précipitation au moyen du carbonate d'ammoniaque, du nitrate cristallisé dans l'alcool.

Propriétés physiques. — Sel incolore, de saveur amère, déliquescent, cristallisé en prismes hexagonaux (170). D = 1,645 (Clarke) (165), 1,654 (Schrœder) (89), PF = 28° à 30° (166, 167, 168, 169, 161). Le coefficient de dilatation a été déterminé par Kopp (167). Chaleur latente de fusion : 40,70 (Person) (166).

(164) Spiller. J. Chem. Soc. **29**-154-1876. — (165) Clarke. Constants of nature 1888. — (166) Person. An. Ch. (3)-**27**-251-1849. — (167) Kopp. An. Chem. Pharm. Liebig. **93**-206-1855. — (168) Tilden. J. Soc. Chem. Ind. **45**-409-1884. — (169) Hammerl. Sitz. Akad. Wien. (2)-**78**-59-1878. — (170) Marignac. An. Mines (5)-**9**-3-1856. — (171) Pagliani. An. Ph. Ch. Wied. Beib. **6**-16-1882. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Chaleur spécifique : 0,545 ([166-174]).

La dissolution de ce sel s'effectue avec absorption de chaleur pour $CaCl^2.6H^2O$ + eau : -4500^{cal} ([171]). Mais, après dissolution, l'addition d'eau élève la température, et si l'on prend l'hydrate liquide obtenu par surfusion, on observe toujours une élévation de température lors de sa dissolution ([172]).

Poids spécifiques et teneurs des solutions de chlorure de calcium à 18°,5 (Schiff) ([175]).

Ps	$CaCl^2+6H^2O$ pour 100.	$CaCl^2$ pour 100.	Ps	$CaCl^2+6H^2O$ pour 100.	$CaCl^2$ pour 100.
1,0059	1	0,507	1,1575	36	18,245
1,0079	2	1,014	1,1622	37	18,752
1,0119	3	1,521	1,1671	38	19,259
1,0159	4	2,028	1,1719	39	19,766
1,0200	5	2,534	1,1768	40	20,272
1,0241	6	3,041	1,1816	41	20,779
1,0282	7	3,548	1,1865	42	21,286
1,0323	8	4,055	1,1914	43	21,793
1,0365	9	4,562	1,1963	44	22,300
1,0407	10	5,068	1,2012	45	22,806
1,0449	11	5,575	1,2062	46	23,313
1,0491	12	6,082	1,2112	47	23,820
1,0534	13	6,587	1,2162	48	24,327
1,0577	14	7,096	1,2212	49	24,834
1,0619	15	7,601	1,2262	50	25,340
1,0663	16	8,107	1,2312	51	25,847
1,0706	17	8,611	1,2363	52	26,354
1,0750	18	9,121	1,2414	53	26,861
1,0794	19	9,625	1,2465	54	27,368
1,0838	20	10,136	1,2516	55	27,874
1,0882	21	10,643	1,2567	56	28,381
1,0927	22	11,150	1,2618	57	28,888
1,0972	23	11,657	1,2669	58	29,395
1,1017	24	12,164	1,2721	59	29,902
1,1062	25	12,670	1,2773	60	30,408
1,1107	26	13,177	1,2825	61	30,915
1,1153	27	13,684	1,2877	62	31,422
1,1199	28	14,191	1,2929	63	31,929
1,1246	29	14,698	1,2981	64	32,436
1,1292	30	15,204	1,3034	65	32,942
1,1339	31	15,711	1,3087	66	33,449
1,1386	32	16,218	1,3140	67	33,956
1,1433	33	16,725	1,3193	68	34,463
1,1480	34	17,232	1,3246	69	34,970
1,1527	35	17,738	1,3300	70	35,476

Selon Étard ([181]), la courbe de solubilité a pour équation :

$$\text{De } -18^0 \text{ à } +6^0 : S = 32 + 0{,}2148\ t$$
$$\text{De } 50^0 \text{ à } 170^0 : S = 54{,}5 + 0{,}0755\ t$$

Cette courbe est formée de deux branches distinctes, qui viennent se réunir à 30°,2, point de fusion de l'hexahydrate. Selon B.-Roozeboom, le raccordement s'opère de façon continue, de telle sorte qu'au point de fusion, les deux portions de courbe ont une tangente commune verti-

([171 a]) Thomsen. Thermoch. Untersuch. 1883. — ([172]) Ditte. C. R. **85**-1103-1877. — ([175]) Schiff.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

cale, c'est-à-dire qu'à cette température, le chlorure de calcium hexahydraté possède à la fois deux coefficients de solubilité distincts ([161,174]).

Mais, d'après Le Chatelier, la construction correcte de la courbe montre que la jonction se fait en un point anguleux. Chacune des branches se rapporte ainsi à un phénomène distinct, soit, d'une part, la dissolution de l'hexahydrate dans l'eau; de l'autre, la dissolution du même hydrate dans le sel anhydre ou dans un hydrate inférieur.

Points d'ébullition des solutions de concentrations diverses ([176 à 179]) :

t	$CaCl^2$ dans 100 parties d'eau	t	$CaCl^2$
101	6	140	137,5
102	11,5	145	157
103	16,5	150	178
104	21	155	200
105	25	160	222
110	41,5	165	245
120	69	170	268
125	84,5	175	292
130	101	178	305
135	119		

Les chaleurs de dissolution des solutions de chlorure de calcium ont été données par Pickering ([180]).

1 pour 100 de chlorure cristallisé abaisse de 0°,227 le point de congélation de la solution ([182]).

Lorsqu'on ajoute 25 parties de sel à 10 parties d'eau à 10°,8, la température s'abaisse à — 12°,4. Par mélange de une molécule de chlorure à 8,45 molécules de neige, on obtient une température de — 54°,9 ([183]).

Si avec 1 kg de sel à 0° on mélange :	0kg,29	0kg,35	0kg,41	0kg,45	0kg,49	0kg,43	0kg,57
la température s'abaisse à ([184])	+7°,6	0°	—8°,41	—4°,1	—19°,7	—26°,4	—33°,5

La dissolution du chlorure présente un minimum d'abaissement entre les concentrations N/10 et N/20 ([185]).

La conductibilité calorifique relative des solutions de chlorure de calcium, celle de l'eau étant égale à 100°, est ([186–187]) :

Pour $CaCl^2$ dans 100 parties d'eau.	15	30
C	95,4	90,7

Entre les teneurs de 4 et 31 de sel anhydre pour 100 d'eau, le coefficient varie de 0,0001126 à 0,0005425 ([188–189]).

An. Chem. Pharm. Liebig **110**-71-1859. — ([174]) Bakhuis-Roozeboom. **108**-744-1889. — ([175]) Le Chatelier. C. R. **108**-565-1889. — ([176]) Gerlach. Z. anal. Ch. **26**-413-1887; **27**-271-1888; **8**-245-1869. ([177]) Legrand. An. Ch. (3)-**53**-423-1833. — ([178]) Kremers. An. Ph. Ch. Pogg. **97**-19-1856. — ([179]) Skinner. J. Chem. Soc. **61**-340-1892. — ([180]) Pickering. Ber. Chem. Gesell. **25**-1590-1892; **26**-2766-1893; **27**-67-1379-1894. — ([181]) Etard. C. R. **98**-993-1276-1432-1884. — ([182]) Rüdorff. An. Ph. Ch. Pogg. **114**-63-1861. — ([183]) Rüdorff. Ber. Chem. Gesell. **2**-68-1869. — ([184]) Hammerl. Sitz. Akad. Wien. **78**-59-1878. — ([185]) Jones et Chambers. Am. Chem. J. **23**-89-1900. — ([186]) Beetz. An. Ph. Ch. Wiedm. **7**-442-1879. — ([187]) Jaeger. Sitz. Akad. Wien. **99**-245-1890. — ([188]) Bremer. Rec. Pays-Bas **7**-269-1888. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Conductibilité électrique des solutions, à 18° ([190-191]) :

$CaCl^2$ pour 100	32	19	4,5
Conductibilité (Hg = 1)	1421.10^{-8}	1579.10^{-8}	567.10^{-8}

Chaleur spécifique des solutions ([192 à 194]) :

$CaCl^2$ pour 100	3	5,2	5,8	19,8	38,1	40,9
t	18°	—	23 à 80°	21 à 51°	21 à 51°	25 à 80°
C	0,957	0,9664	0,936	0,7538	0,6176	0,636

Indices de réfraction des solutions ([195]) :

$CaCl^2$ pour 100 =	16,75	24,38	31,79	40,64
n =	1,3736	1,3965	1,41659	1,44279

On trouvera dans les tables de Landolt et Bœrnstein les données relatives à d'autres constantes physiques spéciales : cohésion spécifique, viscosité, diffusion, compressibilité des solutions.

Propriétés chimiques. — Le chlorure de calcium hexahydraté perd une partie de son eau dans l'air sec ou par élévation de température ([198]). Dans le vide, à température ordinaire ([199]), ou à pression ambiante à 200°, il abandonne 4 molécules d'eau. Sa dissolution diminue légèrement de concentration en traversant un tube capillaire ([200]). Elle perd de l'acide chlorhydrique par évaporation au bain-marie, fait d'ailleurs contesté ([196-197]).

Elle absorbe l'ammoniaque avec plus d'énergie que l'eau pure, mais l'abandonne aisément à chaud, ou sous l'action d'un courant d'air.

Le magnésium n'agit pas sur le sel en solution ([150]).

Le chlorure de calcium dissous, soumis à l'oxydation électrolytique, se transforme en hypochlorite, chlorate et perchlorate ([201 à 205]); le rendement en chlorate est plus élevé qu'avec le chlorure de potassium.

BROMURE DE CALCIUM $CaBr^2 = 200,02$ (Ca : 20,04 Br : 79,95)

Préparation. — Dessiccation du sel hydraté dans une atmosphère d'hydrogène, ou mieux d'acide bromhydrique.

Formation. — Il prend naissance dans l'action du brome sur la chaux au rouge. Il se dégage de l'oxygène et la matière devient incandescente (Balard) ([206]).

Propriétés. — C'est un sel déliquescent, incolore. D = 3,52 ([207]).

([189]) Drecker. An. Ph. Ch. Wied. **34**-052-1888. — ([190]) Trœtsch. An. Ph. Ch. Wied. **41**-271-1890. — ([191]) F. Kohlrausch. An. Ph. Ch. Wied. **6**-1-1879. — ([192]) Marignac. An. Ch. (5)-**8**-410-1876. — ([193]) Thomsen. An. Ch. Ph. Pogg. **142**-337-1871. — ([194]) Person. An. Ch. (3)-**33**-437-1851. — ([195]) Van der Willigen. Arch. Musée Teyler **3**-15-1870. — ([196]) Bailey. J. Soc. Ch. Ind. **14**-1020-1895. — ([197]) Grimshaw. J. Soc. Ch. Ind. **9**-472-1890. — ([198]) Dibbits. Arch. néerlandaises **13**-478-1878. — ([199]) Graham. An. Chem. Pharm. Liebig **29**-31-1839. — ([200]) Goldstein. Ber. Chem. Gesell. **45**-253-1886. — ([201]) Lidoff et Tihomiroff. B. Soc. Ch. (2)-**38**-552-1882. — ([202]) Bischoff et Fœrster. Z. Elektroch. **4**-464-1898. — ([203]) Oettel. Z. Elektroch. **5**-1-1899. — ([204]) Schoop. Z. Elektroch. **2**-209-1896. — ([205]) Tucker et Moody. J. Soc. Ch. ind. **19**-977-1901. — ([206]) Balard. An. Ch. (2)-**32**-357-

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

PF = 680° ([91]) ou 806° ([208]). Chaleur de formation : $Ca + Br^2_{liq} = CaBr^2_{so} + 141500$ ([128]).

Il se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur :

$$CaBr^2 + \text{eau...} = +24500 \text{ cal. } ([171\,a]).$$

Il est soluble dans l'alcool absolu en donnant une combinaison. La solution abandonne par cristallisation des cristaux tabulaires, décomposables par l'humidité, détruits par la chaleur avec formation de chaux, d'acide bromhydrique et de bromure d'éthyle. Ils ont pour formule : $CaBr^2.3C^2H^6O$ ([209]).

Le bromure de calcium s'unit au gaz ammoniac en se transformant en une poudre volumineuse instable, de formule approchée : $CaBr^2.6AzH^3$ ([210]).

Il se combine à l'aniline ([155]).

Hydrates de bromure de calcium. — Il existe deux hydrates de bromure, l'un à 3, l'autre à 6 molécules d'eau. Le trihydrate est le sel commercial le plus fréquent (Curtmann) ([211]).

Lubarsky ([212]) a isolé, par refroidissement de la solution, du bromure, l'hexahydrate, fusible à 34°,2.

Bromure de calcium trihydraté $CaBr^2, 3H^2O$. — **Préparation.** — 1° On sature de l'acide bromhydrique par le carbonate de chaux ([213-214]) ;

2° On fait agir le bromure de soufre sur la chaux éteinte : dissoudre 20 gr. de soufre dans 240 gr. de brome et verser la liqueur dans un lait de chaux à 140 gr. d'oxyde anhydre ; faire passer un courant de gaz carbonique, puis filtrer le précipité de sulfate et carbonate de chaux. Ajouter 2 volumes d'alcool pour éliminer le reste du sulfate, filtrer, puis évaporer le liquide ([215]) ;

3° On l'obtient par l'action du brome et du phosphore sur la chaux éteinte : mettre une partie de phosphore rouge en contact avec 30 à 40 parties d'eau et 12,5 parties de brome, chauffer au bain de sable, et, quand la liqueur est parfaitement claire, neutraliser par un lait de chaux ; filtrer, évaporer ([216]) ;

4° Action du brome sur la chaux en présence de fer métallique ([217]) ;

5° Action du brome sur le sulfite de calcium ([218]) ;

6° Ébullition d'un lait de chaux avec du bromure d'ammonium ([219]). De même, le mélange de brome, d'ammoniaque et de chaux forme une combinaison de bromure, avec dégagement d'azote (Stas).

Propriétés. — Le bromure de calcium hydraté se présente en aiguilles incolores, brillantes, très hygroscopiques, solubles dans l'eau et dans l'alcool, et d'hydratation rarement définie. PF = 80° ([211]).

1826. — ([207]) Bœdeker. Dichte. Leipzig 1860. — ([208]) Carnelley et Carleton-Williams. J. Chem. Soc. **37**-125-1880. — ([209]) Roques. J. Pharm. Ch. (6)-**1**-501-1895. — ([210]) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **55**-259-1842. — ([211]) Curtmann. J. Am. Ch. Soc. **16**-621-1894. — ([212]) Lubarsky. J. Soc. Ph. Ch. Russe (5)-**28**-460-1896. — ([213]) Mercein. Am. J. Pharm. 1872. — ([214]) Berthemot. J. Pharm. Ch. (2)-**16**-660-1830. — ([215]) Faust. Arch. der Pharm. (2)-**131**-216-1867. — ([216]) Klein. An. Chem. Pharm. Liebig **128**-257-1863. — ([217]) Henry. J. Pharm. Ch. (2)-**15**-52-1829. — ([218]) Wendler. Jahresb. Tech. 291-1865. — ([219]) Macdonald. Chem. Centr. Bl. 169-1875. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

100 parties d'eau dissolvent :

à t^0	0	20	40	60	105 [132]
$CaBr^2$	125	145	213	278	312

Poids spécifique des solutions :

$CaBr^2$ pour 100	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50 [220]
d	1,044	1,089	1,139	1,194	1,252	1,315	1,385	1,461	1,549	1,641

La solution de bromure de calcium est décomposée par l'acide sulfurique concentré. Elle se transforme, par oxydation électrolytique, en hypobromite et surtout en bromate (Sarghel) [221].

IODURE DE CALCIUM $CaI^2 = 293{,}8$ (Ca : 13,64 ; I : 86,35)

Préparation. — On l'obtient par dessiccation et fusion, dans un courant d'hydrogène sec, du sel hydraté [19 a].

Propriétés. — Le sel fondu est blanc, nacré, translucide. PF = 631° [91], 708° [208]. Chaleur de formation : $Ca + I^2$ sol $= CaI^2$ sol $+ 107\,300$ cal. [128].

Il est déliquescent et se combine à l'eau avec dissolution et dégagement de chaleur : pour CaI^2 + eau : + 27 700 cal. [171 a]. Il est soluble dans l'alcool.

L'oxygène le transforme intégralement en chaux pure, avec déplacement d'iode, à sa température de fusion (Berthelot) [222].

Hydrates d'iodure de calcium. — L'iodure de calcium, extrait de sa solution aqueuse par cristallisation, est généralement désigné comme un hexahydrate.

Cependant, Tassilly [223] le considère comme un octohydrate et, selon Curtmann [211], il existe aussi un trihydrate d'iodure de calcium.

IODURE DE CALCIUM HYDRATÉ $CaI^2 + 6\,H^2O$ ou $8\,H^2O$

Préparation. — 1° On sature l'acide iodhydrique par la chaux éteinte [224] ou par le marbre pur : le marbre, en fragments, est plongé dans l'eau ; on fait arriver dans le liquide un courant de gaz iodhydrique, puis on abandonne pendant vingt-quatre heures avec du carbonate de chaux précipité pour achever la neutralisation de l'acide et éliminer le fer ; on filtre et on évapore [19 a] ;

2° On peut faire agir l'iode sur le carbonate de chaux en présence de limaille de fer [225-226] : mettre dans 1200 parties d'eau 56 parties de fer et ajouter graduellement 254 parties d'iode ; quand on a obtenu une solution d'un vert clair : filtrer, ajouter 127 parties d'iode, puis 150 à 160

[220] Gerlach. Z. Anal. Ch. **8**-283-1869. — [221] Sarghel. Z. Elektroch. **6**-149-1899. — [222] Berthelot. An. Ch. (5)-**15**-191-1878. — [223] Tassilly. An. Ch. (7)-**17**-45-1899. — [224] Gay-Lussac. An. Ch. (1)-**91**-69-1814. — [225] Henry. J. Pharm. Ch. (2)-**13**-408-1827. — [226] Hesse. Ch.

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

parties de carbonate de chaux. Chauffer jusqu'à disparition de l'effervescence, décanter, laver, concentrer à pellicule et couler la liqueur, qui se fige par refroidissement [227];

3° Action de l'iode et de l'eau sur le sulfure de calcium [18];

4° Action de l'iode et du phosphore sur un lait de chaux : prendre une partie de phosphore rouge, 20 parties d'iode et 40 parties d'eau, puis neutraliser par la chaux [229];

5° Action de l'iode sur le sulfite de calcium [218];

6° Double décomposition entre l'iodure de plomb et le carbonate de calcium au sein de l'eau [230].

Propriétés. — L'iodure de calcium, obtenu par cristallisation lente de sa solution concentrée, se présente en longues aiguilles très hygroscopiques. La grande solubilité de ce corps et l'énergie avec laquelle il retient son eau mère sont la cause des divergences sur son degré d'hydratation. Il fond vers 42° en se transformant déjà en hydrate inférieur [218]. Il se dissout dans l'eau avec un dégagement de chaleur de 1750 cal. [225].

100 parties d'eau dissolvent à :

	0°	20	40	43	92 [152]
CaI^2	192	204	228	286	435

Poids spécifique des solutions à 19°,5 :

CaI^2 pour 100	5	10	15	20	25	30	35	40	45	55	60 [220]
d	1,044	1,09	1,14	1,198	1,26	1,32	1,398	1,477	1,665	1,78	1,91

La solution aqueuse d'iodure de calcium dissout l'iode avec formation probable d'un periodure; elle est décomposable par l'acide carbonique. L'iodure de calcium forme, avec l'iodure de plomb, un sel double cristallisé : $2PbI^2.CaI^2.7H^2O$ [251].

Periodure de calcium $CaI^6.15H^2O$. — Ce corps, dont l'analyse n'a pas été publiée, s'obtient en cristaux rouges à reflets mordorés, par destruction spontanée de l'iodure double de plomb et de calcium, laissé en contact avec sa solution saturée (Mosnier) [231].

PROTOXYDE DE CALCIUM $CaO = 56,1$ (Ca : 71,48; O : 28,52)

Préparation. — 1° On calcine le carbonate de calcium.

La transformation du carbonate de chaux en protoxyde anhydre ou chaux vive est complète vers 1050° [233]. On a depuis longtemps remarqué que le départ complet du gaz carbonique est favorisé par le passage de la vapeur d'eau surchauffée [232]. Aussi, l'on conseille, après une première calcination, d'éteindre la chaux avec un peu d'eau, puis de la calciner à nouveau (Berzélius).

Centr. Bl. 174-1862. — [227] Rother Am. J. Pharm. 250-1883. — [228] Liès-Bodart et Jobin. An. Ch. (3)-**54**-363-1858. — [229] Liebig. An. Chem. Pharm. Liebig **121**-222-1862. — [230] Berthemot. J. Pharm. Ch. (2)-**13**-415-1827. — [231] Mosnier. An. Ch. (7)-**12**-396-1897. — [232] Jacquelain. An. Ch. (5)-**32**-204-1851. — [233] Herzfeld. Zeit. Vereins Rubenzucker Ind. 881-1897; 895-1897. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

La présence de vapeur d'eau permet d'éliminer l'acide carbonique à une température inférieure de 200° à celle de l'expulsion dans l'air sec.

La décomposition est d'ailleurs incomplète en creuset couvert; elle est médiocrement favorisée par l'addition au carbonate de charbon en poudre;

2° On l'obtient aussi par calcination du nitrate de calcium.

Propriétés physiques. — La chaux, obtenue par calcination du carbonate ou du nitrate, est une masse blanche, amorphe, fusible à la température du chalumeau oxhydrique [235], volatile à la température de l'arc : 100 grammes de chaux sont volatilisés en cinq minutes par un arc de 1000 ampères et 80 volts (Moissan) [238].

La densité de la chaux varie légèrement avec la température à laquelle elle a été soumise :

3,15 environ	pour la chaux cuite vers	1000° [239]
3,30 en moyenne	—	à 1500° [240] [237]
3,40 —	—	cristallisée au four électrique [240] [236]

La chaux est luminescente à haute température; elle émet, dans le tube de Crookes, une phosphorescence d'un jaune orangé [57].

Cristallisation de la chaux. — Trommsdorff, en 1799, paraît avoir préparé par hasard de la chaux cristallisée [234]. On peut l'obtenir par plusieurs méthodes.

Calcination lente du nitrate. — Brügelmann obtient des cristaux cubiques de 2 mm de long en calcinant lentement du nitrate parfaitement anhydre dans des vases de porcelaine. Les précautions à prendre sont très minutieuses [235].

Fusion au four électrique. — Soumise à l'action de l'arc électrique, la chaux amorphe se recouvre, à la surface chauffée, de cristaux brillants qu'on obtient aussi à la température du chalumeau oxhydrique (Moissan).

En opérant sur plusieurs centaines de grammes avec un arc de 1000 ampères, on arrive à fondre 500 grammes de chaux, puis à porter la matière à l'ébullition. Après dix minutes de chauffe suivies de refroidissement, on retrouve des cristaux de 2 à 3 mm de côté, tantôt en cubes, tantôt en parallélipipèdes rectangles transparents ou en fines aiguilles.

Des cristaux de cette chaux cubique, préparés dans le baume de Canada, se sont brisés en fragments qui polarisaient la lumière. Il semble résulter de ce fait que la chaux est dimorphe. (Moissan) [236].

St. Meunier et Levallois ont décrit un échantillon de chaux cristallisée, trouvé dans un four à chaux [237].

Propriétés chimiques. — Chaleur de formation : $Ca + O = CaO + 145\,000$ cal.

[234] Trommsdorff. An. Ch. (1)-**29**-221-1799. — [235] Brügelmann. An. Ph. Chem. Wied. **2**-466-1877; **4**-277-1878; Z. anorg. Ch. **10**-415-1895. — [236] Moissan. An. Ch. (7)-**4**-137-1895. — [237] St. Meunier et Levallois. C. R. **90**-1566-1880. — [238] Moissan. An. Ch. (7)-**9**-141-1896. — [239] Schræder. An. Ph. Chem. Pogg. Jubelb. 452-1874. — [240] Moissan. C. R. **134**-158-1902. — [241] Moissan.

[H. COPAUX.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Ce nombre, supérieur à celui qui correspond à la formation des oxydes de potassium et de sodium, a été déterminé par Moissan en décomposant l'eau par le calcium pur (241).

La chaleur de formation est la même, que la chaux ait été obtenue à 2000° ou calcinée à des températures inférieures (H. Gautier) (242).

Action des métalloïdes. — Le fluor réagit à froid sur la chaux avec dégagement de chaleur et de lumière; il se fait du fluorure de calcium avec élimination d'oxygène (Moissan). Le chlore sec ne se combine pas à la chaux vive jusqu'à 500°; à cette température, l'oxygène est remplacé partiellement par le chlore (Veley) (243).

Le soufre déplace l'oxygène de la chaux à haute température. L'arsenic réagit au rouge sur la chaux vive en donnant un mélange d'arséniure et d'arséniate de calcium (243 a).

La chaux, en fusion, est réduite par le carbone avec formation de carbure de calcium et d'oxyde de carbone (Moissan). Si la chaux est en excès, le carbure est oxydé secondairement, avec mise en liberté de calcium et d'oxyde de carbone :

$$Ca\,C^2 + 2\,Ca\,O = 5\,Ca + 2\,C\,O.$$

Le silicium est oxydé, en quelques instants, par la chaux fondue, avec formation d'un silicate basique cristallin (Moissan). On a observé que les aciers recuits dans la chaux vive sont attaqués avec élimination de carbone et de silicium (Forquignon) (244).

Le bore réagit sur la chaux fondue, en formant un borate de chaux et un peu de borure de calcium. La chaux fondue oxyde le titane en donnant un titanate basique de chaux (Moissan).

Action des métaux. — Le potassium et le magnésium réduisent la chaux au rouge blanc. Le chrome, à la température de l'arc, est transformé en oxyde qui se combine à l'excès de chaux pour donner un oxyde double bien cristallisé : $Cr^2O^3.4\,Ca\,O$ (Dufau) (245). Le manganèse, le fer, le nickel et le cobalt sont oxydés de même.

La chaux réagit sur le platine à la même température et l'on retrouve dans le métal 2,5 à 3 pour 100 de calcium (Moissan) (240).

Action des acides anhydres. — La chaux anhydre n'est pas attaquée à froid par le gaz chlorhydrique, mais cette action commence à la température de 80° (240). Avec le gaz sulfhydrique sec, aucune réaction ne s'accomplit à froid; mais, à chaud, il se dégage beaucoup d'eau et la substance devient jaunâtre, par suite de la séparation d'un peu de soufre. Le produit de la réaction est un oxysulfure de composition $4\,Ca\,S + 5\,Ca\,O$ (247). Le gaz sulfureux sec se fixe, à partir de 400° (249), en formant un sulfite basique $S^5O^{16}Ca^6$. A 500°, on obtient un mélange de sulfate et de sulfure (248).

C. R. **128**-584-1899. — (242) H. Gautier. C. R. **128**-959-1899. — (243) Veley. J. Chem. Soc. **65**-1-1894. — (243 a) Soubeiran. An. Ch. Ph. (2)-**43**-412-1830. — (244) Forquignon An. Ch. Ph. (5)-**23**-495-1881. — (245) Dufau. C. R. **121**-689-1895. — (240) Veley. Ber. Chem. Gesell. **29**-577-1896. — (247) Schumann. An. Chem. Pharm. Liebig. **187**-310-1877. — (248) Birnbaum et Wittich. Ber. Chem. Gesell. **13**-651-1880. — (249) Veley. J. Chem. Soc. **63**-828-1893. — (250) Kolb. C. R. **64**-861-1867. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

La chaux anhydre n'absorbe pas trace de gaz carbonique, à froid, mais la réaction s'accomplit à chaud ([250 à 254]). La plus basse température, à laquelle on puisse observer une absorption, est voisine du point de fusion du zinc, soit 415° ([249]) ([257]).

Selon Debray ([256]), la combinaison peut se poursuivre jusqu'à 1050°, à la condition que la tension du gaz soit supérieure à 520 millimètres. Elle cesse quand la tension atteint cette valeur et le carbonate formé se décompose, si la pression devient inférieure.

D'après Raoult ([258]), la chaux, provenant de la calcination de l'hydrate de chaux, fixe des quantités d'acide carbonique variables avec le degré de calcination préalable. Cette combinaison peut se faire avec incandescence.

ACTION DE L'EAU. — La chaux vive absorbe l'eau énergiquement, en passant à l'état d'hydroxyde de calcium ou chaux éteinte

$$CaO + \text{eau} = CaO^2H^2 \text{ diss. saturée} + 18\,100 \text{ cal.} ([128]) ([262]).$$

La matière étant mauvaise conductrice, la température de réaction s'élève beaucoup. Herzfeld l'évalue à 468° ([259]), et l'on cite un cas d'inflammation de la poudre par la chaleur d'extinction de la chaux ([260]).

La vitesse d'hydratation de la chaux varie avec le degré de cuisson antérieure ([252]). La chaux, préparée à 1000°, produit un léger bruissement par immersion dans l'eau; elle se dissout sans bruit, lorsqu'elle a été obtenue à 1500° et n'est plus attaquée que très lentement, quand elle a été fondue au four électrique (Moissan) ([241]) ([261]). La rapidité d'hydratation est accélérée par la présence de chlorure de calcium ([265]).

Si la chaux provient d'un carbonate à demi calciné, elle ne s'éteint pas, mais durcit en formant une combinaison de carbonate et d'hydrate ([252]) ([266]).

ACTION COMBINÉE DE L'EAU ET DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE. — Quel que soit le degré de calcination préalable, la chaleur de dissolution de la chaux, dans l'acide chlorhydrique, est constante et égale à 46500 cal. ([242]).

ACTION DE LA CHAUX SUR LES ALCOOLS. — La chaux réagit sur l'alcool éthylique entre 115° et 125° en tube scellé, et donne un mélange d'hydrate et d'éthylate de calcium : $CaO^2H^2 + (C^2H^5O)^2Ca$.

Il en est de même avec l'alcool propylique et la glycérine ([263]).

Des combinaisons alcooliques s'obtiennent dans l'action du carbure de calcium sur l'alcool. Ce ne sont pas des éthylates identiques au précédent : $CaC^2 + 2C^2H^6O = CaO.C^2H^6O + C^4H^6$ (de Forcrand) ([264]).

([251]) PETZHOLD. J. prakt. Ch. **17**-464-1859. — ([252]) H. ROSE. An. Ph. Ch. Pogg. **86**-280-1852. — ([253]) SCHULATSCHENKO. Polyt. J. Dingl. **205**-345-1872. — ([254]) VOGEL. Jahresb. 126-1858. — ([255]) HARE. Ph. Mag. **14**-128-298-1802. — ([256]) DEBRAY. C. R. **64**-604-1867. — ([257]) BIRNBAUM et MAHN. Ber. Chem. Gesell. **12**-1547-1879. — ([258]) RAOULT. C. R. **92**-189-1457-1881. — ([259]) HERZFELD. Z. Ver. Rub. Ind. 820-1897. — ([260]) COMITÉ DES POUDRES ET SALPÊTRES. An. Ch. (2)-**23**-217-1823. — ([261]) ODDO. Rend. Ac. Linc. (5)-**1**-361-1896. — ([262]) THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. **16**-2613-1883. — ([265]) DESTREM. An. Ch. Ph. (5)-**27**-7-1882. — ([264]) DE FORCRAND. C. R. **119**-1266-1894. — ([265]) CANOLOT. B. Soc. Encour. 1890. — ([266]) FUCHS. An. Ph. Ch. Pogg. **27**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

La chaux anhydre saponifie les matières grasses; le suif est saponifié par elle à 250° (267).

PROTOXYDE DE CALCIUM HYDRATÉ ou HYDRATE DE CHAUX

$CaO^2H^2 = 74{,}12$ (Ca : 54,10 ; O : 43,17 ; H : 2,72)

Préparation. — On l'obtient par extinction de la chaux vive. Il faut humecter ou arroser l'oxyde anhydre plutôt que l'immerger dans l'eau.

Formation. — Précipitation des sels solubles de calcium par la soude ou la potasse (270).

Propriétés physiques. — L'hydrate de chaux, obtenu par extinction, est une poudre amorphe, de composition très voisine de la formule CaO^2H^2. D = 2,078 (121).

Cristallisation de l'hydrate de chaux. — L'hydrate de chaux peut prendre l'état cristallin :

1° Lorsqu'on chauffe graduellement une dissolution de chaux, l'hydrate, moins soluble à chaud qu'à froid, cristallise vers 80°, en petits prismes hexaédriques, qui se déposent sur les parois du vase. Leur densité est de 2,236 (272-273);

2° Des cristaux, semblables et de même densité, s'obtiennent en abandonnant une solution froide à l'évaporation, en présence de chaux vive et de potasse (274);

3° Le passage d'un courant dans une cuve contenant de l'eau pure et une solution de nitrate de chaux, séparées par une cloison poreuse, donne lieu à un dépôt de cristaux d'hydrate au pôle négatif (271).

L'hydrate de chaux cristallisé est dimorphe : orthorhombique (269), ou rhomboédrique (268). En ce dernier cas, il est isomorphe de la brucite (magnésie hydratée).

La chaux doit être conservée à l'abri de l'air, car elle absorbe l'acide carbonique et même l'humidité (1,15 à 6,17 pour 100) (275-276). Elle commence à perdre son eau de constitution à 470°-500° (259).

Elle est soluble dans l'eau (*eau de chaux*), et *moins à chaud qu'à froid* (273, 277 à 280). Solubilités à diverses températures (259) (281) :

t	Parties d'eau nécessaires pour dissoudre une partie Ca O.	t	—
0	759	60	1136
10	770	70	1235
20	791	80	1362
30	862	90	1579
40	952	99	1650
50	1019	150°	3081 (286)

604-1853. — (267) Pelouze. An. Ch. (3)-**47**-372-1856. — (268) G. Rose. Sitz. Akad. Berl. 582-1860. — (269) Glinka. J. Soc. Russe 451-1885. — (270) Pelouze. C. R. **33**-53-1851. — (271) Riffault et Chompré. An. Ph. Gilb. **28**-117-1808. — (272) Lamy. An. Ch. Ph. (5)-**14**-145-1878. — (273) Philipps. An. Ch. Ph.(2)-**17**-213-1821. — (274) Gay-Lussac. An. Ch. Ph. (2)-**1**-354-1816. — (275) Knapp. Polyt. J. Dingl. **211**-461-1874. — (276) Richters et Juncker. Polyt. J. Dingl. **212**-359-1874. — (277) Dalton. Syst. of. Phil. **2**-331. — (278) Bineau. An. Ch. Ph. (3)-**51**-290-1857. — (279) Ticheborne. Chem. N. **24**-199-1871. — (280) Pavesi et Rotondi. Ber. Chem. Gesell **7**-817-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

D'après Lamy ([282]), la solubilité dépend de la température de préparation de l'oxyde anhydre et du mode d'extinction.

Quantités de chaux, exprimées en grammes de Ca O, contenues dans un litre de solution :

t	Chaux du nitrate.	Chaux du marbre.	Hydrate précipité.
0	1,362	1,381	1,450
10	1,311	1,342	1,384
15	1,277	1,299	1,348
30	1,142	1,162	1,195
45	0,996	1,005	1,033
60	0,844	0,868	0,885
100	0,562	0,576	0,584

Chaleur de dissolution :

pour CaO^2H^2 + eau (solution saturée) : + 3000 cal ([128]).

Poids spécifique de l'eau de chaux : à 15°, pour $1^{gr},544$ d'oxyde anhydre en solution, $d = 1,002$ ([282 a]).

L'hydrate de chaux est insoluble dans les liqueurs alcalines. Il se dissout dans les chlorures alcalins, mieux dans le chlorure de sodium que dans le sel de potassium. A une même température, la solubilité croît avec la concentration en sel alcalin, jusqu'à une certaine limite. Pour une même concentration en sel alcalin, la solubilité décroît à mesure que la température s'élève ([285]).

La chaux hydratée, délayée dans l'eau, constitue le *lait de chaux*.

Les teneurs des laits de chaux, en raison de leurs densités approximatives, ont été déterminées par Mategcek ([284]) et Lunge ([285]).

Propriétés chimiques. — L'hydrate de chaux est une base énergique, formant avec les acides des sels incolores, quand l'acide est incolore lui-même. Il déplace l'ammoniaque de ses sels, et, lorsqu'on ajoute de l'hydrate de chaux à une liqueur de chlorhydrate d'ammoniaque, la dissolution est totale quand les deux corps sont en proportion équimoléculaire ([287]).

Action du sulfure de carbone. — Par agitation d'un lait de chaux avec du sulfure de carbone, on obtient des cristaux orangés, insolubles dans le sulfure de carbone et l'alcool, peu solubles dans l'eau froide. Ils répondent à la formule $CaCS^3 . 2CaO^2H^2 . 6H^2O$ ([288]).

Action des liqueurs sucrées. — La chaux est beaucoup plus soluble dans les liqueurs sucrées que dans l'eau; ce fait est lié à la formation de saccharates solubles. La quantité de chaux dissoute, bien que croissant avec le poids de sucre contenu dans le liquide, ne lui est pas proportionnelle ([290]), par suite de la formation de divers composés définis ([291]).

1874. — ([281]) Maben. Pharm. J. Trans. (3)-**14**-505-1883. — ([282]) Lamy. C. R. **86**-333-1878. — ([282 a]) Wanklyn. Ch. N. **55**-217-1887. — ([285]) Cabot. J. Soc. Ch. Ind. **16**-417-1897. — ([284]) Mategcek. Polyt. J. Dingl. **215**-72-1875. — ([285]) Lunge. Polyt. J. Dingl. **250**-464-1883. — ([286]) Shenstone et Cundall. J. Chem. Soc. **53**-550-1888. — ([287]) Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**6**-446-1875. — ([288]) Walker. Chem. N. **30**-28-1874. — ([289]) Weisberg. B. Soc. Ch. **21**-775-1899. — ([290]) Peligot. C. R. **32**-335-1851. — ([291]) Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**46**-175-1856. —

[*H. COPAUX*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

À 16°-17°. Grammes de sucre pour 100 c. c. de solution.	Grammes de chaux (Ca O) en dissolution pour 100 gr. de sucre (Weisberg) ([289]).
0.78	37,9
0,91	32.3
1,40	30,5
1,69	28.9
4,75	27.7
5,75	27,4
10,16	27.5
11,20	27,2
12,50	27,3
13,93	27,9
14,48	27,5
16,41	28

Ces liqueurs sucrées précipitent par ébullition.

Boivin et Loiseau ([292]) les considèrent comme des solutions, dans le sucre, d'un saccharate tricalcique, moins soluble à chaud qu'à froid.

On remarque, en outre, que la chaux est plus soluble dans un liquide sucré sous sa forme anhydre et à l'état pulvérulent que sous forme hydratée et à l'état de lait.

Applications. — La chaux hydratée est utilisée pour l'épuration des eaux industrielles et du gaz d'éclairage (Clegg, 1805), l'amendement agricole, la fabrication des mortiers et ciments, la défécation des jus sucrés, le blanchiment des fibres végétales, l'épilage des peaux, la préparation des laines destinées à la teinture, le traitement des brûlures (liniment oléo-calcaire). L'oxyde est employé dans la saponification, la caustification des lessives, la peinture à la chaux et l'analyse des silicates (H. Deville) ([295]).

Bihydrate d'oxyde de calcium $CaO^2H^2.H^2O$. — C'est une poudre granuleuse, amorphe, qu'on obtient par extinction de l'oxyde avec un excès d'eau à 60°, puis refroidissement. Ce corps perd aisément une partie de son eau à froid et se convertit totalement en monohydrate, à 70° ([293-294]).

Bioxyde de calcium CaO^2 (?). — La chaux anhydre n'absorbe pas l'oxygène et ne se peroxyde pas par fusion avec le chlorate de potassium ([296]).

L'hydrate de bioxyde, chauffé à 100° dans l'air, exempt d'acide carbonique, donne une poudre anhydre, très légère, décomposable au rouge, à peine soluble dans l'eau, soluble dans les acides dilués, répondant *à peu près* à la formule du bioxyde. Chaleur de formation :

$$CaO + O = CaO^2 + 5450 \text{ cal.}$$ (de Forcrand) ([301]).

Bioxyde de calcium hydraté $CaO^2.8H^2O$. — Ce corps a été préparé par Thénard en 1818 ([297]).

([292]) Boivin et Loiseau. An. Ch. Ph. (4)-6-216-1865. — ([293]) Herzfeld. Z. Ver. Rub. Ind. 817-1897. — ([294]) Karcz. Chem. Zeit. 22-58-1898. — ([295]) H. Deville. An. Ch. Ph. (3)-38-32-1853. — ([296]) Brodie. Phil. T. Roy. Soc. 409-1865. — ([297]) Thénard. An. Ch. Ph. (2)-8-306-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Préparation. — 1° Action de l'eau oxygénée sur l'hydrate de chaux en solution, à molécules égales, et à basse température. Il se fait un précipité blanc et cristallin ([297-298]);

2° Action du peroxyde de sodium sur un sel de calcium soluble. Le peroxyde de sodium, en solution neutre ou alcaline, ajouté à une liqueur de sel de calcium, donne un précipité blanc, extrêmement fin, d'hydrate de bioxyde impur.

Quand on verse un excès considérable d'eau de chaux dans une solution légèrement nitrique de peroxyde de sodium, le précipité offre l'aspect cristallin de l'hydrate de bioxyde de strontium (Conroy) ([299]).

Propriétés. — Ce corps est stable à sec. Dans le vide, il perd un peu d'oxygène et n'abandonne pas toute l'eau qu'il contient (de Forcrand) ([300]).

Il est isomorphe de l'hydrate de bioxyde de baryum correspondant (quadratique), peu soluble dans l'eau, qui le décompose, insoluble dans l'alcool et l'éther.

L'acide carbonique le transforme en carbonate.

Combinaisons du bioxyde de calcium avec l'eau oxygénée. — L'eau oxygénée s'unit à la chaux étendue en formant deux combinaisons successives; l'une, très riche en oxygène et non isolée; l'autre, $CaO^2.H^2O^2$ ou $CaO^5.nH^2O$, composée d'acide très faible, saturable par une nouvelle addition de chaux.

La deshydratation rapide de l'octohydrate donne un bihydrate. De Forcrand considère ce composé, non comme un dérivé du bioxyde de calcium : $CaO^2.2H^2O$, mais comme une combinaison d'hydrate de chaux e d'eau oxygénée : $CaO^2H^2 + H^2O^2$.

On obtient ce corps, entre 10° et 16°, par addition d'eau oxygénée à la chaux dissoute, sans dépasser la proportion $2H^2O^2$ pour $1\,CaO^2H^2$ ([301]).

Oxychlorure de calcium anhydre. — Lorsqu'on fond au rouge vif du chlorure de calcium sec dans un courant d'air humide, il s'oxyde peu à peu et se transforme finalement en chaux vive. Avant la transformation complète, le produit de la réaction représente un oxychlorure de formule probable $CaCl^2.CaO$.

L'eau et l'alcool détruisent ce corps; aussi n'a-t-il pas été isolé à l'état de pureté ([302]).

Oxychlorure de calcium hydraté $CaCl^2.3CaO.16H^2O$ ([303 à 309]). — On le prépare en chauffant 500 gr de chlorure de calcium cristallisé avec 1500 gr d'eau, puis ajoutant à l'ébullition 40 gr de chaux éteinte. Il se dépose par refroidissement de longues aiguilles d'oxychlorure.

1818. — ([298]) Schœne. Ber. Chem. Gesell. **6**-1172-1873. — ([299]) Conroy. J. Chem. Soc. **26**-808-1873. — ([300]) De Forcrand. C. R. **130**-1250-1900. — ([301]) De Forcrand. C. R. **130**-1589-1900. — ([302]) Gorgeu. C. R. **99**-256-1884. — ([303]) Gœpner. An. Ph. Ch. Pogg. **93**-612-1864. — ([304]) H. Rose. Polyt. J. Dingl. **209**-204-1873. — ([305]) Beesley. Jahresb. 299-1850. — ([306]) Grimshaw. Chem. N. **30**-280-1874. — ([307]) Bolley. Chem. Centr. Bl. 601-1859. — ([308]) Ditte. C. R. **91**-576-1880. — ([309]) G. André. An. Ch. Ph. (6)-**3**-68-1884. — ([310]) Zahorsky.

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

On peut, d'ailleurs, substituer la strontiane à la chaux sans retrouver de strontium dans le produit (André) ([309]).

Ce sel est instable à l'air; il est détruit par l'eau et l'alcool. Sa décomposition, sous l'influence de l'eau, s'arrête quand la proportion de chlorure de calcium dissous atteint 85 gr de chlorure anhydre par litre (Ditte) ([308–310]).

Exposé dans le vide ([309]), ce corps perd 41 pour 100 de son poids et donne l'hydrate inférieur $CaCl^2.3CaO.3H^2O$. Soumis à l'action du chlore, à sec, il se transforme en hypochlorite ([307]).

Chaleur de formation : $CaCl^2 + 3CaO + 16H^2O = 69\,120$ cal.

Hypochlorite de calcium $CaCl^2O^2.4H^2O$. — On peut le préparer par les moyens suivants : 1° Une dissolution de chlorure de chaux, congelée, broyée et jetée sur filtre, abandonne, par fusion, des cristaux barbelés qui restent sur le filtre. Ces mêmes cristaux s'obtiennent encore par évaporation de la liqueur primitive à basse température ([311 à 313]). L'isolement du corps, à l'état cristallin, ne réussit d'ailleurs pas à coup sûr;

2° Dans la chloruration de l'hydrate de chaux à 0°, il se forme quelquefois des cristaux éphémères, qu'on a désignés comme hypochlorite de calcium.

Ce corps est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool; sa dissolution émet une odeur suffocante d'anhydride hypochloreux. Elle est précipitée par l'acide carbonique, dégage du chlore sous l'action des acides, transforme rapidement le protoxyde de manganèse en bioxyde et possède des propriétés décolorantes énergiques.

CHLORURE DE CHAUX

Historique. — La découverte du chlorure de chaux est d'origine industrielle; ce corps fut obtenu pour la première fois en 1798, dans la fabrique de Ch. Tennant à Glascow. Possédant, sous la forme solide, les propriétés oxydantes et décolorantes du chlore, il devint rapidement l'un des produits fondamentaux de la grande industrie chimique (voir industrie du chlore, t. I; p. 114).

Préparation. — Action du chlore sur la chaux éteinte. Deux molécules d'hydrate de chaux se combinent à une molécule de chlore (Cl^2), avec mise en liberté d'eau, sans formation d'acide chlorhydrique. Le pouvoir oxydant du produit dépend de la température de réaction, de l'état physique de la chaux et de l'excès d'eau qu'elle renferme.

Influence de la température. — La température optima de la préparation est de 50° à 40° ([314 à 317]).

Z. anorg. Ch. **3**-54-1895. — ([311]) Kingzett. J. Chem. Soc. **28**-404-1875. — ([312]) Kingzett. Chem. N. **46**-120-1882. — ([313]) Lunge. Chem. N. **46**-148-1882. — ([314]) Lunge et Schœppi. Polyt. J. Dingl. **237**-63-1880. — ([315]) Hurter. Polyt. J. Dingl. **223**-428-1877. — ([316]) Bobierre. C. R. **65**-803-1867. — ([317]) Scheurer-Kestner. C. R. **65**-894-1867. — ([318]) Tschigianjanz, Fricke

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

La quantité de chlore actif contenue dans le produit, selon la température de préparation, est donnée par le tableau suivant :

t :	—17	0	+7	21	25	30	40	45	50	60	90
Cl. actif :	2,3	19,88	33,24	35,50	39,50	40,10	41,18	40,50	41,52	39,40	4,26

Influence de l'humidité. — L'hydrate de chaux parfaitement sec ne fixe pas le chlore ([318–319]). Cependant, la chaux, incomplètement éteinte, absorbe quelquefois ce gaz ([314, 320 à 322]), mais il n'est pas certain qu'il n'existe en quelques points de la masse un excès d'eau, ou même un hydrate supérieur. En pratique, l'influence favorable d'un léger excès d'humidité est incontestable, comme le montre le tableau suivant ([314]) :

Teneur totale en eau de la chaux employée.	Cl actif pour 100 de produit.	Teneur totale en eau de la chaux employée.	Cl actif pour 100 de produit.
6,5	9,06	26	40,89
13,6	32,34	27,8	45,13
17,6	37,58	28,2	40,36
21,6	38,82	30,1	38,78
24,0	40,71	31,8	36,85

Ainsi, les meilleurs résultats sont obtenus pour un excès d'eau de 3 à 4 pour 100 (en plus de la formule CaO^2H^2 qui renferme 24,33 pour 100 d'eau).

Si, après saturation de la chaux, on ajoute quelques centièmes d'eau, le produit est capable d'absorber une nouvelle quantité de chlore. En renouvelant cette opération plusieurs fois, Ditz ([320]) a pu obtenir un chlorure titrant le maximum actuellement connu : 48,74 pour 100 de chlore actif.

Formation. — 1° Action du chlore sur l'oxychlorure de calcium ([307]);

2° Action de l'anhydride hypochloreux sur le chlorure de calcium sec (Lunge et Naef) ([325]). Le produit obtenu dans ce cas n'est pas, selon Mijers, identique au chlorure de chaux ([324]).

Il faut noter que l'oxyde anhydre, le carbonate et le chlorure de calcium, ne donnent pas de chlorure de chaux, sous l'action du chlore.

Propriétés. — Poudre blanche, moins hygroscopique que le chlorure de calcium, soluble dans l'eau avec décomposition et formation de chlorure, d'hypochlorite de calcium et d'un précipité volumineux d'hydrate de chaux.

Le chlorure de chaux sec est stable à 100°; il dégage à température plus élevée de l'oxygène et du chlore. Traité par l'alcool, il n'abandonne pas de chlorure de calcium. Le gaz carbonique sec ne l'attaque pas à froid, mais vers 80° à 100°, un peu d'oxygène se dégage. Si les corps sont humides, il y a mise en liberté de chlore et, à 70°, l'élimination du chlore est à peu près totale.

et Reimer. Polyt. J. Dingl. **192**-297-1869. — ([319]) Winteler. Z. angew. Ch. 773-1902. — ([320]) Ditz. Z. angew. Ch. **3**-25-49-105-1901 ; 749-1902. — ([321]) Knapp. Jahresb. Techn. 354-1874. — ([322]) Kopfer. An. Ch. Pharm. Liebig **177**-314-1875. — ([323]) Lunge et Naef. Ber. Chem. Gesell. **16**-840-1883. —([324]) Mijers. Rec. Pays-Bas. **11**-76-1892. — ([325]) Dreyfus. B. Soc.

[*H. COPAUX*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le chlorure de chaux, complètement saturé, ne déplace pas l'ammoniac du chlorhydrate d'ammoniaque sec; avec la solution alcoolique d'ammoniac, il se transforme en chlorure de calcium, chaux et oxygène ([325-326]).

Il réagit énergiquement sur les huiles essentielles et sur les matières organiques en général. Le produit le plus fréquent de ces réactions est le chloroforme ([327]).

Propriétés de la dissolution de chlorure de chaux. — Soumise à l'ébullition, la solution de chlorure de chaux dégage de l'oxygène, avec formation d'une petite quantité de chlorate ([328-329]).

L'acide carbonique et les acides minéraux en dégagent du chlore et, si la liqueur est étendue, on obtient une solution d'acide hypochloreux ([322]).

La dissolution de chlorure de chaux déplace l'ammoniac du chlorhydrate d'ammoniaque, sous l'action de la chaux qu'elle contient; en outre, l'ammoniac est partiellement oxydé avec dégagement d'azote ([330]).

Avec le bicarbonate de sodium, il se forme du carbonate neutre de sodium, du carbonate de chaux et de l'acide hypochloreux qui, par réaction secondaire, donne de l'acide carbonique et de l'oxygène (Austen) ([331]).

Une trace d'un oxyde métallique, capable de suroxydation, décompose le chlorure de chaux avec départ d'oxygène; tels sont les oxydes de nickel, cobalt, zinc, fer, manganèse, cuivre et plomb ([332-335]).

Les métaux correspondants possèdent la même propriété ([334]).

Constitution et réaction de formation du chlorure de chaux ([348 à 353]).

La vraie fonction chimique du chlorure de chaux n'est pas entièrement connue. On l'a successivement considérée comme :

un chlorite (Berzélius),

un mélange d'hypochlorite et de chlorure ([335 à 338]).

$$2\,CaO^2H^2 + 2\,Cl^2 = Ca(OCl)^2 + CaCl^2 + 2\,H^2O$$

un chlorure de peroxyde (Millon) ([339]),

un mélange d'hypochlorite et d'oxychlorure :

$$4\,CaO^2H^2 + 2\,Cl^2 = Ca(OCl)^2 + CaCl^2\,2\,CaO + 4\,H^2O$$ (Fresenius) ([340]),

une combinaison analogue aux hydrates de chlore ([341 et 324]),

un mélange de chaux et d'hypochlorite de chlorure :

$$(CaOCl^2)^2.H^2O + CaO^2H^2$$ (Kolb) ([330]).

un mélange de chlorure et d'hypochlorite basique :

$$3\,CaO^2H^2 + 2\,Cl^2 = 2\,Ca\begin{matrix}OH\\OCl\end{matrix} + CaCl^2 + 2\,H^2O$$ ([325, 342-345]).

Ch. (2)-**41**-600-1884. — ([326]) Lunge et Schoch. Ber. Chem. Gesell. **20**-1474-1887. — ([327]) Chautart. J. Pharm. Ch. (3)-**27**-179-1855. — ([328]) Lunge. J. Soc. Ch. Ind. **4**-722-1885. — ([329]) Morin. An. Ch. Ph. (2)-**37**-159-1828. — ([330]) Kolb. An. Ch. Ph. (4)-**12**-267-1867. — ([331]) Austen. Am. Chem. J. **11**-80-1889. — ([332]) Bœttger. J. prakt. Ch. **95**-309-1865. — ([333]) Fleitmann. An. Ch. Pharm. Liebig **134**-64-1865. — ([334]) Blattner. B. Soc. Ch. (3)-**7**-700-1892. — ([335]) Balard. An. Ch. Ph. (2)-**57**-225-1834. — ([336]) Gay-Lussac. An. Ch. (3)-**5**-275-1842. — ([337]) Tiesenholt. J. prakt. Ch. **65**-512-1902. — ([338]) Grace-Calvert. C. R. **74**-1411-1872. — ([339]) Millon. C. R. **9**-109-1839. — ([340]) Fresenius. An. Ch. Pharm. Liebig. **118**-317-1861. — ([341]) Martens. Mém. Ac. Bruxelles **10**. — ([342]) Stahlschmidt. Polyt. J. Dingl. **221**-245-355-1876. — ([343]) Kraut.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

La plupart de ces formules ont dû disparaître devant l'objection que la quantité maxima du chlore actif, qu'elles admettent, est souvent dépassée par l'expérience.

En outre, toute formule supposant la présence du chlorure $CaCl^2$ est inconciliable avec ce fait que le gaz carbonique humide élimine intégralement le chlore du chlorure de chaux, alors que le chlorure de calcium est inattaquable par l'acide carbonique. Il est vrai que Kraut ([343]) a tenté d'expliquer cette élimination par l'action simultanée de l'anhydride hypochloreux, formé d'abord, et de l'acide carbonique sur le chlorure de calcium; en effet, ces deux gaz réunis décomposent le chlorure de calcium sec.

$$CaCl^2 + Cl^2O + CO^2 = CO^3Ca + 2Cl^2.$$

Odling ([344]) a proposé, vers 1860, de représenter le chlorure de chaux par la formule : $Ca\begin{matrix}Cl\\O\,Cl\end{matrix}$. Grâce surtout à l'appui de Lunge, ce schema est aujourd'hui adopté, à défaut d'un plus satisfaisant ([345 à 347 et 314]).

Quant à la nécessité d'un petit excès d'eau dans l'hydrate pour la formation du chlorure de chaux, Winteler ([319]) l'explique par la réaction suivante du chlore sur l'eau, en présence de la base :

$$Cl^2 + H^2O \rightleftharpoons ClH + ClOH.$$

On doit à Ditz des idées nouvelles, sinon sur la constitution même, du moins sur le mécanisme de la formation du chlorure de chaux ([320]).

La formation du chlorure de chaux ne peut, d'après lui, être exprimée par une équation de réaction; elle résulte de l'entrée en jeu d'une combinaison intermédiaire qui, sous l'influence de l'eau formée en même temps qu'elle, se décompose en chlorure de chaux et en hydrate. Cet hydrate, au contact du chlore, régénère le composé intermédiaire, jusqu'à ce que la totalité de la chaux soit transformée en chlorure de chaux. Ce composé intermédiaire perd son activité à basse température et devient stable. On peut l'isoler en chlorurant l'hydrate de chaux à — 15°.

Il a pour formule $CaO.Ca\begin{matrix}Cl\\O\,Cl\end{matrix}.H^2O$. Les modifications subies par ce corps sous l'action de l'eau, à température plus élevée, conduisent à la formation de types définis, à pouvoir oxydant croissant, d'après les équations suivantes :

Chlore actif théorique.	
52,39 ([1])	$2\,CaO^2H^2 + Cl^2 = CaO.Ca\begin{matrix}Cl\\O\,Cl\end{matrix}.H^2O + H^2O = CaO^2H^2 + Ca\begin{matrix}Cl\\O\,Cl\end{matrix}.H^2O$
41,81 ([2])	$2\left[CaO.Ca\begin{matrix}Cl\\O\,Cl\end{matrix}.H^2O + H^2O\right] + Cl^2 = 2\,Ca\begin{matrix}Cl\\O\,Cl\end{matrix} + CaO.Ca\begin{matrix}Cl\\O\,Cl\end{matrix}.H^2O + 3\,H^2O$
45,60 ([3])	$2\left[2\,Ca\begin{matrix}Cl\\O\,Cl\end{matrix} + CaO.Ca\begin{matrix}Cl\\O\,Cl\end{matrix}.H^2O + 5\,H^2O\right] + Cl^2 = 6\,Ca\begin{matrix}Cl\\O\,Cl\end{matrix} + CaO.Ca\begin{matrix}Cl\\O\,Cl\end{matrix}.H^2O + 7\,H^2O.$

et ainsi de suite.

An. Ch. Pharm. Liebig **214**-354-1882; **221**-108-1883. — ([344]) Odling. Manual **1**-56. — ([345]) Gœpner. Polyt. J. Dingl. **209**-204-1875. — ([346]) Schorlemmer. Ber. Chem. Gesell. **6**-1509-

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le type général du chlorure de chaux devient ainsi :

$$(2n-2)\,Ca\begin{matrix}Cl\\O\,Cl\end{matrix} + CaO\,.\,Ca\begin{matrix}Cl\\O\,Cl\end{matrix}\,.\,H^2O + (2n-1)\,H^2O.$$

En pratique, on ne dépasse guère le troisième terme, ce que l'auteur attribue à l'enrobement du produit intermédiaire par l'eau formée (?).

Cependant, comme il a été dit précédemment, par action alternative de l'humidité et du chlore, on parvient à obtenir un produit contenant 48,74 pour 100 de chlore actif, c'est-à-dire correspondant au sixième terme.

La combinaison $CaO.Ca\begin{matrix}Cl\\O\,Cl\end{matrix}\,.\,H^2O$ est stable jusqu'à 100°.

Elle se décompose à température plus élevée en chlore et oxygène, puis en oxychlorure. Elle n'est pas décomposée par l'acide carbonique sec. Au contraire, la combinaison finale $Ca\begin{matrix}Cl\\O\,Cl\end{matrix}\,.\,H^2O$ est décomposée par l'acide carbonique avec départ de chlore.

En résumé, il semble acquis désormais que le chlorure de chaux est un composé limite. Avant que cette limite soit atteinte, il constitue un mélange du composé final avec un corps intermédiaire, le premier se formant aux dépens du second.

La constitution chimique, attribuée à ces corps, n'est pas définitive (*).

Analyse. — On dose dans le chlorure de chaux le pouvoir oxydant et quelquefois le chlorate, le chlore total et la chaux libre.

Mesure du pouvoir oxydant. — Méthode de Penot [354] modifiée par Mohr [355]. Ce procédé, variante de la méthode chlorométrique imaginée par Gay-Lussac [356], consiste à réduire la dissolution d'hypochlorite par l'arsénite de potassium en excès, et titrer cet excès par une solution d'iode en présence de carbonate d'ammoniaque, avec l'empois d'amidon pour indicateur. Le pouvoir oxydant, bien que dû au chlore et à l'oxygène, est exprimé conventionnellement en chlore seul.

On a proposé, dans le même but, l'iodure de potassium [361], le chlorure mercureux [357], l'acide formique [358], l'eau oxygénée [359], l'oxyde de cobalt [360], le sulfate ferreux.

Dosage du chlorate de calcium contenu dans le chlorure de chaux [325 et 362]. *Méthode de Ditz et Knœpfelmacher* [363-364]. — A l'hypochlorite dissous,

(*) La difficulté singulière qu'on éprouve à définir cette combinaison laisse à penser qu'on a trop insisté sur la nature de l'acide et pas assez sur celle de la base.

Le chlorure de chaux ne serait-il pas le sel d'un sesquioxyde de calcium, formé sous l'influence *oxydante* du chlore? H. C.

1875. — [347] Trant O'Shea. J. Chem. Soc. **43**-410-1883. — [348] Opl. Polyt. J. Dingl. **215**-255-325-1875. — [349] Davis. Chem. N. **27**-225-1873. — [350] Lunge. Z. anorg. Ch. **2**-311-1892. — [351] Wolters. J. prakt. Ch. **10**-128-1874. — [352] Salzer. Polyt. J. Dingl. **230**-418-1879. — [353] Richters et Juncker. Polyt. J. Dingl. **211**-31-1874. — [354] Penot. B. Soc. Mulh. 1852. — [355] Mohr. Analyse par les liqueurs titrées. — [356] Gay-Lussac. An. Ch. (2)-**60**-225-1835. — [357] Marozeau. An. Ch. (2)-**46**-400-1831. — [358] Lidoff. B. Soc. Ch. **46**-817-1886. — [359] Lunge. Ber. Chem. Gesell. **19**-869-1886. — [360] Hanriot. B. Soc. Ch. (3)-**3**-1-1890. — [361] Bunsen. An. Ch. Pharm. Liebig **86**-277-1853. — [362] Fresenius. Z. anal. Ch. **34**-454-1895. — [363] Ditz et

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

on ajoute un mélange de bromure de potassium et d'acide chlorhydrique. Le brome, déplacé à la fois par l'hypochlorite et le chlorate, est reçu dans l'iodure de potassium et titré. La différence entre le chlore ainsi calculé et le chlore actif représente le chlore du chlorate.

Dosage de la chaux libre [363]. — Par ébullition avec l'ammoniaque, le chlorure de chaux est transformé en chlorure de calcium. L'ammoniaque est expulsée par ébullition, et la chaux, mise en liberté, titrée par un acide.

Analyse complète (Carnot) [366]. — L'analyse complète comporte les opérations suivantes :

1° Déterminer le chlore actif par l'arsénite de soude;

2° Acidifier par l'acide sulfurique, verser du sulfate ferreux en excès, et titrer cet excès par le permanganate de potasse. On a ainsi le chlorate;

3° Doser le chlore total dans le liquide, par le nitrate d'argent et le sulfocyanure d'ammonium.

Applications. — Le chlorure de chaux est utilisé en général comme agent d'oxydation et de chloruration. Il sert au blanchiment des textiles, à l'impression, à la fabrication du chloroforme, des matières colorantes et aussi comme antiseptique [367]. On l'emploie quelquefois dans les laboratoires pour la préparation de l'oxygène [333, 368–369] et du chlore (Mermet) [370].

CHLORATE DE CALCIUM $Ca Cl^2 O^6 . 2 H^2 O$

Préparation. — On l'obtient : 1° Par saturation d'une solution d'acide chlorique par le carbonate de chaux, puis évaporation à froid sur l'acide sulfurique [371];

2° Par électrolyse d'une solution de chlorure de calcium. Les meilleures conditions à remplir pour cette préparation industrielle sont les suivantes : concentration minima, 10 pour 100 de chlorure anhydre; densité de courant : 10 ampères par décimètre carré à l'anode, et le double à la cathode; température : 50° [202].

On a proposé encore d'opérer en liqueur à 20 pour 100 de chlorure, à la température de 80°, avec une densité de courant de 8 ampères par décimètre carré.

Le rendement est amélioré par la présence d'oxydants, tels que le bichromate de potasse [205].

Formation. — Action du chlore sur un lait de chaux bouillant [328 et 372]. Il se fait à la fois du chlorate et du chlorure de calcium dont la séparation est très difficile.

Propriétés. — Prismes rhombiques, très déliquescents à l'air,

Knoepfelmacher. Z. angew. Ch. 1195-1217-1899. — [364] Dtz. Chem. Zeit. **25**-727-1901. — [365] Blattner. B. Soc. Ch. **7**-696-1892. — [366] Carnot. C. R. **122**-449-1896. — [367] Mène. C. R. **31**-869-1850. — [368] Reinsch. N. Jahresb. Pharm. **24**-94. — [369] Bidet. B. Soc. Ch. (2)-**45**-81-1886. — [370] Mermet. B. Soc. Ch. **21**-541-1874. — [371] Wœchter. J. prakt. Ch. **30**-324-1843. — [372] Crace-Calvert. J. Chem. Soc. **3**-106-1851. — [373] Pothlitzin.

[*H. GOPEAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

très solubles dans l'eau et l'alcool, fusibles à 100° dans leur eau de cristallisation. A température plus élevée, l'eau se vaporise, le sel devient anhydre, puis fond, plus facilement d'ailleurs que les chlorates de strontium et baryum. Il se décompose ensuite avec dégagement d'oxygène et d'une trace de chlore et laisse un résidu de chlorure de calcium mélangé d'oxyde (Potilitzin) [375].

Perchlorate de calcium $CaCl^2O^8, xH^2O$. — Par saturation de l'acide perchlorique au moyen du carbonate de chaux, on obtient une masse sirupeuse, soluble dans l'eau et l'alcool, décomposable à l'air et d'où le sel n'a pas été extrait à l'état solide (Sérullas) [374].

Oxybromure de calcium $CaBr^2.5CaO.16H^2O$. — ***Préparation*** [375]. — On le prépare par action d'un lait de chaux sur le bromure de calcium : dissoudre à chaud 100 gr de bromure cristallisé dans 75 gr d'eau, ajouter 3 gr de chaux; filtrer chaud et refroidir à l'abri de l'acide carbonique; laver les cristaux avec une solution de bromure de calcium à 25 pour 100, et les essorer sur papier à la presse. Le rendement est de 3 gr d'oxybromure pour 100 gr de bromure [223].

Propriétés. — Belles aiguilles, s'agglomérant en paillettes nacrées, décomposables par l'eau et l'alcool, avec résidu de chaux.

Chaleur de formation [223] :

pour $CaBr^2_{sol} + 3CaO_{sol} + 16H^2O_{liq}$: $+98\,850^{cal}$.

L'hydrate précédent, séché à 120° dans l'air exempt d'acide carbonique, perd 13 molécules d'eau et donne l'hydrate inférieur :

$$CaBr^2.5CaO.3H^2O.$$

Hypobromite de calcium. — 1° L'hydrate de chaux sec absorbe le brome avec dégagement de chaleur [206, 375-376];

2° Le brome réagit sur l'eau de chaux en donnant une liqueur qui possède les propriétés oxydantes et décolorantes des hypochlorites. Cette liqueur est décomposée incomplètement par les acides dilués et par l'acide carbonique, avec déplacement de brome.

Bromate de calcium $CaBr^2O^6.H^2O$. — Ce sel s'obtient : 1° par saturation de l'acide bromique par la chaux ou son carbonate [375]; 2° par oxydation électrolytique du bromure de calcium [221].

Il forme des cristaux *monocliniques*, isomorphes avec les chlorates de strontium et baryum [377-378], solubles dans 1,1 partie d'eau froide. $D = 3{,}529$. A 180°, ce corps perd de l'eau, puis se transforme en bromure avec dégagement d'oxygène.

Oxyiodure de calcium $CaI^2.5CaO.16H^2O$. — On obtient ce corps par l'action de l'hydrate de chaux sur l'iodure de calcium au sein de l'eau [223]. On opère comme pour l'oxybromure, en dissolvant l'iodure

J. Soc. Ph. Ch. Russe 355-1890. — [374] Sérullas. An. Ch. Ph. (2)-**46**-304-1851. — [375] Lœwig. An. Ph. Ch. Pogg. **14**-485-1828. — [376] Dancer. J. Chem. Soc. **15**-477-1862. — [377] Rammelsberg. An. Ph. Ch. Pogg. **52**-88-1841. — [378] Marignac. An. Mines (5)-**12**-65-1857. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

de calcium dans son poids d'eau. Le rendement est également très faible : 3 à 4 gr. d'oxyiodure pour 100 gr. d'iodure.

C'est un corps cristallisé, décomposable par l'eau et l'alcool, prenant une teinte rose violacée sous l'action de la lumière, soluble dans les acides étendus.

Chaleur de formation ([225]) pour $CaI^2 + 3CaO + 16H^2O_{liq}$: $+102300^{cal}$.

Ce sel, soumis à l'action de la chaleur, se déshydrate partiellement avec séparation d'iode.

Dans le vide, à froid, il se transforme en hydrate inférieur : $CaI^2.CaO.3H^2O$, de propriétés générales analogues, mais moins décomposable par la lumière.

Iodure de chaux. — L'iode réagit sur l'eau de chaux à la température ordinaire, en donnant de l'iodure et de l'iodate de calcium et une combinaison supposée analogue au chlorure de chaux. Cette combinaison est peu stable. Sa dissolution (incolore) seule est connue; elle est rapidement décomposable sous l'influence de la chaleur et de la lumière (Lunge) ([379]).

Iodate de calcium CaI^2O^6. — Ce composé a été trouvé dans les gisements de nitrate de sodium du Chili, et désigné sous le nom de *lautarite*.

On peut le reproduire de la façon suivante : dans 400 gr. de nitrate de sodium chauffé jusqu'à décomposition commençante, on dissout 125 gr. d'iodate de calcium monohydraté, obtenu par dessiccation à 100° du sel hexahydraté. On refroidit lentement, puis on lave à l'eau froide; on obtient ainsi des cristaux clinorhombiques brillants, de 2 à 3 millimètres. D à $15° = 4{,}591$ (de Schulten) ([381]).

IODATE DE CALCIUM HYDRATÉ $CaI^2O^6.4H^2O$

État naturel. — Ce sel existe dans l'eau de mer (Sonstadt) ([382]).

Préparation. — On peut obtenir l'iodate de calcium par les méthodes suivantes : 1° Précipitation d'un sel soluble de calcium par l'acide iodique ([385]) ou l'iodate de potassium. L'iodate de chaux précipite à l'état de poudre cristalline ([383]). 2° En mélangeant deux dissolutions étendues et bouillantes d'un iodate alcalin et de nitrate de calcium en excès, on obtient, par refroidissement, un dépôt de cristaux transparents et striés (Ditte) ([384]).

On peut encore lui donner naissance par l'action de l'iode sur l'hypochlorite de calcium ([386]).

Composition. — Ce corps admet probablement deux hydrates : l'un à 4 molécules (Ditte), l'autre à 6 molécules d'eau (Millon ([385]), Marignac) ([387]).

([379]) Lunge et Schoch. Ber. Chem. Gesell. **15**-1885-1882. — ([380]) Dietze et Ovann. Z. Kryst. **19**-445-1891 ; **23**-584-1894. — ([381]) De Schulten. B. Soc. Min. **21**-144-1898. — ([382]) Sonstadt. Chem. N. **25**-196-1872. — ([383]) Rammelsberg. An. Ph. Ch. Pogg. **44**-576-1838. — ([384]) Ditte. An. Ch. (6)-**21**-151-1890. — ([385]) Millon. An. Ch. (3)-**9**-413-1843. — ([386]) Flight. Jahresb. 147-

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Propriétés. — C'est un corps peu soluble dans l'eau, facilement soluble à chaud dans l'acide nitrique ou l'acide phosphorique étendu, et se déposant par refroidissement en cristaux volumineux et transparents d'hexahydrate. Une partie d'iodate se dissout dans 450 parties d'eau à 18°, dans 75 parties à 100°. Ce sel est insoluble dans l'acide sulfurique.

Soumis à l'action de la chaleur, il se déshydrate graduellement entre 50° et 200°; il se décompose ensuite à température plus élevée avec départ d'oxygène et d'iode et formation d'un résidu d'oxyde et d'iodure de calcium. Les periodates pentabasiques de calcium, strontium, baryum, obtenus par Rammelsberg dans ces circonstances, ne semblent être que des mélanges variables d'iodure et d'oxyde [384].

Periodate monocalcique CaI^2O^8. — Ce sel, qui doit résulter de la saturation de l'acide periodique [388] par le carbonate de chaux, n'a pu être isolé à l'état pur de ses dissolutions. Par forte concentration, on obtient un mélange de cristaux de sel et de cristaux d'acide.

Periodate bicalcique $Ca^2I^2O^9.9H^2O$. — Pour le préparer, il faut dissoudre du carbonate de chaux dans un petit excès d'acide periodique [388], puis évaporer sur l'acide sulfurique. Il se forme aussi par l'action du nitrate de calcium sur le periodate de sodium [389-390].

Le sel se présente, dans le premier cas, en petits cristaux généralement rougeâtres; dans le second cas, sous forme d'un précipité blanc microcristallin. Il perd toute son eau à 170° [391] et se décompose aisément à une température plus élevée.

Periodate pentacalcique $Ca^5I^2O^{12}$. — Ce corps, dont l'existence est incertaine, a été signalé par Rammelsberg dans la calcination de l'iodate calcique [385].

MONOSULFURE DE CALCIUM $CaS = 72,16$ (Ca : 55,57; S : 44,43)

État naturel. — La présence du sulfure de calcium a été signalée dans un aérolithe tombé à Busti (Indes) [422].

Préparation. — On l'obtient par les méthodes suivantes : 1° Action de l'hydrogène sulfuré sec sur le carbonate de calcium : on chauffe au rouge pendant une heure et l'on refroidit dans l'hydrogène. Le sulfure, ainsi préparé, est exempt de polysulfure. Il est amorphe et légèrement rosé (Sabatier) [392]. Le sulfate peut être substitué au carbonate si l'on opère à 1200° [393];

2° Action de l'hydrogène sulfuré sur l'hydrate de chaux. L'hydrate de chaux entre en réaction à 60° [394-394 a] : $CaO^2H^2 + H^2S = CaS + 2H^2O$.

La chaux anhydre n'absorbe pas l'hydrogène sulfuré sec à basse tempé-

1864. — [387] Marignac. Ar. Sc. Ph. Nat. **36**-207-1857. — [388] Rammelsberg. An. Ph. Ch. Pogg. **134**-405-1868. — [389] Langlois. An. Ch. Ph. (3)-**34**-267-1852. — [390] Bengieser. An. Ch. Pharm. Liebig **17**-259-1856. — [391] Ihre. Ber. Chem. Gesell. **3**-516-1870. — [392] Sabatier. C. R. **88**-651-1879; An. Ch. Ph. (5)-**22**-9-1881. — [393] Mourlot. An. Ch. Ph. (7)-**17**-510-1899. — [394] Veley. J. Chem. Soc. **47**-478-1885. — [394 a] Wright. J. Soc. Chem. Ind. **2**-122-1883.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

rature, mais elle le décompose au rouge en se transformant en sulfure [598];

5° Réduction du sulfate de chaux par le carbone : on mélange 10 parties de sulfate de chaux anhydre avec 2 parties de charbon [595] et l'on chauffe le mélange très intime à la température d'un four à faïence. La masse reste pulvérulente et n'attaque pas les creusets;

4° Réduction du sulfate de chaux par l'hydrogène humide ou par la vapeur d'eau [596];

5° Réduction du sulfate de chaux par l'oxyde de carbone [597];

6° Action du sulfure de sodium sur le carbonate de chaux au rouge [599-600];

7° Réduction du sulfate et du carbonate de chaux par le soufre au rouge [601];

8° Action du soufre sur la chaux anhydre, dans un courant d'hydrogène, au rouge [602] :

$$4\,CaO + 4\,S = 3\,CaS + SO^4Ca,$$
$$3\,CaS + SO^4Ca + 8\,H = 4\,CaS + 4\,H^2O.$$

Si les deux corps réagissent en présence de l'air, le sulfure est mélangé de sulfate [603];

9° Action du sulfure de carbone sur la chaux vive à haute température [603a]. Il se forme du sulfure de calcium et du carbonate de chaux qui, décomposé à nouveau en oxyde, rentre en réaction;

10° Le sulfhydrate de calcium, chauffé dans un courant d'hydrogène sulfuré, abandonne du sulfure mélangé d'un peu d'hydrate [603].

Propriétés physiques. — Le sulfure de calcium amorphe est une masse blanche, stable à l'air, fusible à très haute température, et plus facilement que les sulfures de strontium et de baryum. $D = 2{,}25$.

Chaleur de formation : $Ca + S = CaS$ amorphe $+ 90{,}800^{cal}$ [592].

Cristallisation du sulfure de calcium. — Le sulfure de calcium, obtenu par les moyens indiqués, est amorphe; il cristallise aisément par fusion au four électrique, dans une nacelle de charbon, avec un courant de 900 ampères et 50 volts.

On obtient ainsi une masse fondue, d'aspect brillant, à structure cristalline, et dont les cristaux sont probablement cubiques. $D = 2{,}8$.

Le sulfure de calcium cristallisé se prépare encore en réduisant directement le sulfate (100 parties) par le charbon (28,5 parties) à la température de l'arc (1000 ampères-50 volts) (Mourlot) [593].

Propriétés chimiques. — Le sulfure de calcium amorphe est irréductible par l'hydrogène. Au contact de l'eau, il éprouve, comme la chaux anhydre, une décomposition suivie de dissolution; il se forme de l'hydrate et du sulfhydrate de calcium :

$$2\,CaS + 2\,H^2O = CaO^2H^2 + CaS^2H^2\ [604].$$

— [595] Berthier. An. Ch. Ph. (2)-**22**-255-1823; **24**-275-1823. — [596] Unger. An. Ch. Pharm. Liebig **67**-95-1848. — [597] Stammer. An. Ph. Ch. Pogg. **82**-135-1851. — [598] Berzélius. Schweig. **34**-12-1822. — [599] Dubrunfaut. B. Soc. Ch. (2)-**1**-346-1864. — [600] Scheurer-Kestner. An. Ch. Ph. (4)-**1**-412-1864. — [601] Sestini. Ber. Chem. Gesell. **7**-1295-1874. — [602] Forster. An. Ph. Ch. Pogg. **133**-258-1868. — [603] Divers et Shimidzu. J. Chem. Soc. **45**-281-1884. — [604] Béchamp. An. Ch. Ph. (4)-**16**-222-1869. — [605] Edm. Becquerel. An.

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Lorsqu'on opère avec une petite quantité d'eau, la chaux précipite en partie, et le sulfhydrate de sulfure reste en dissolution. L'action de l'eau, très lente au début, croît en énergie avec le temps et la température ([407-408]), et la présence de chlorure de calcium facilite la décomposition ([409]). Une partie de sulfure exige 500 parties d'eau pour sa dissolution ([406]). Le sulfure cristallisé offre cette particularité curieuse d'être attaqué par l'eau plus rapidement que le sulfure amorphe.

A haute température, le sulfure de calcium est détruit avec formation de chaux et départ d'hydrogène sulfuré.

Le soufre, en présence de l'eau, le transforme en tétrasulfure CaS^4.

Le trichlorure de phosphore réagit sur le sulfure sec en donnant du chlorure de calcium et du trisulfure de phosphore (Baudrimont) ([410]).

Le sulfure de calcium est décomposé par le carbonate de soude ([413]) et par les oxydants fondus. Il se forme, dans la fabrication de la soude, par le procédé Leblanc ([411]) et dans la purification du gaz d'éclairage.

Sulfure de calcium phosphorescent. — Le sulfure de calcium impur est phosphorescent ([405, 410, 416]); on le désignait autrefois, pour ce motif, sous le nom de *phosphore de Canton*.

La calcination d'un mélange de soufre et de carbonate de calcium pur donne un sulfure très faiblement lumineux et sans persistance appréciable. Il suffit d'ajouter à la préparation des traces de sels de sodium pour obtenir une émission verte, vive et persistante.

Avec une trace de sel de manganèse, sans alcalis, le sulfure est peu ou point lumineux, tandis qu'en présence de 0,5 à 1 pour 100 de carbonate de soude il émet une lumière jaune ou bleue très brillante (Becquerel) ([421]).

Il existe, dans le commerce, un sulfure à phosphorescence violette, dont Verneuil a fait l'étude ([412]). Il renferme 37 de sulfure, 50 de chaux, 7 de sulfate et 5 de carbonate de calcium pour 100; on y retrouve, en outre, des traces de silice, d'acide phosphorique, de magnésie et d'alcalis, ainsi que des tests de foraminifères, montrant que la chaux de ce corps a été fournie par des coquilles calcinées.

On reconstitue ce phosphore violet en incorporant à un mélange de chaux de coquilles, de soufre et d'amidon, quelques millièmes de sous-nitrate de bismuth.

La nature et la quantité du métal ajouté exercent une grande influence sur la coloration et l'intensité de la lumière émise ([412 et 414]).

Ch. Ph. (3)-**22**-244-1848. — ([405 a]) Schœne. An. Ph. Ch. Pogg. **112**-199-1861. — ([406]) H. Rose. An. Ph. Ch. Pogg. **55**-415-533-1842. — ([407]) Pelouze. An. Ch. Ph. (4)-**7**-177-1866. — ([408]) De Clermont et Frommel. An. Ch. Ph. (5)-**18**-205-1879. — ([409]) Rickmann Chem. Zeit. 254-1880. — ([410]) Baudrimont. An. Ch. Ph. (4)-**2**-20-1864. — ([411]) Kolb. An. Ch. Ph. (4)-**7**-126-1866. — ([412]) Verneuil. C. R. **103**-600-1886; C. R. **104**-501-1887. — ([413]) Gossage. Chem. N. 269-1862. — ([414]) Edm. Becquerel. C. R. **104**-551-1887. — ([415]) Edm. Becquerel. An. Ch. Ph. (3)-**55**-19-1859; (3)-**62**-5-1861. — ([416]) Abney. Ph. Mag. (5)-**13**-212-1881. — ([417]) De Wissocq. C. R. **75**-1092-1872. — ([418]) Chevreul. C. R. **35**-270-1852. — ([419]) Parisel. C. R. **37**-672-1853. — ([420]) P. Thénard. An. Ch. Ph. (3)-**43**-110-1855. — ([421]) Edm. Becquerel.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Applications. — Ce composé, mélangé d'un excès de chaux, sert à combattre les maladies de la vigne ([417 à 420]).

Persulfures de calcium. — On ne connaît pas de persulfure anhydre de calcium. Les corps, désignés généralement sous le nom de persulfures ou polysulfures, sont obtenus par action du soufre sur le sulfure de calcium, en présence de l'eau. Ceux qu'on a isolés renferment de l'oxygène et doivent être rattachés aux oxysulfures.

Foie de soufre. — On désigne, sous ce nom, le produit brut de la calcination du soufre et de la chaux à poids égaux. C'est un mélange de monosulfure, polysulfure, hyposulfite et sulfate de calcium.

Un composé analogue (barège) s'obtient par réduction du sulfate de baryum par le charbon.

SULFHYDRATE DE SULFURE DE CALCIUM $CaS^2H^2.6H^2O$

Préparation. — On fait agir l'hydrogène sulfuré sur l'eau de chaux ([423, 424, 394]). L'action cesse quand la dissolution renferme 70 gr. de sulfhydrate de sulfure par litre ([423]).

Cette préparation peut être réalisée en faisant agir le gaz sur un lait de chaux contenant une partie d'hydrate et quatre parties d'eau. Quand la masse est à peu près dissoute, on ajoute de l'hydrate jusqu'à ce que le liquide décanté cristallise par refroidissement à 0°.

Les cristaux obtenus sont essorés et séchés dans un courant de gaz sulfhydrique ([403]). Ce composé peut encore être obtenu dans les réactions suivantes :

1° Action de l'eau sur le sulfure de calcium.

2° Action de l'hydrogène sulfuré sur un lait de carbonate de chaux ([404]). Il se forme du sulfhydrate, du bicarbonate de calcium et de l'hydrogène sulfuré.

3° Action de l'hydrogène sulfuré sur une solution de sulfure sous pression ([426]). La transformation en sulfhydrate est incomplète.

Propriétés ([403]). — Cristaux prismatiques incolores, fusibles dans leur eau de cristallisation avec décomposition, même dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré. Ils sont extrêmement solubles dans l'eau et dans l'alcool; un quart de leur poids, en eau, suffit pour les dissoudre à la température ordinaire :

Poids spécifique d'une solution à 64 pour 100 de sel hydraté :				1,255 à 23°
—	—	75 pour 100	—	1,310 —

La dissolution de ce corps est accompagnée d'une transformation. En liqueur concentrée, on a de l'hydrosulfhydrate $Ca(SH)(OH)$, en solution faible, de l'hydrate, et un mélange des deux dans les liqueurs intermé-

C. R. **107**-892-1888. — ([422]) Flight et Maskelyne. Ber. Chem. Gesell. **3**-39-1870. — ([423]) Berzélius. An. Ch. (2)-**32**-75-1826. — ([424]) Bœttger. An. Chem. Pharm. Liebig **29**-70-1839. — ([425]) Pelouze. C. R. **62**-113-1866. — ([426]) Krausshaar. polyt. J. Dingl. **226**-412-1877. —

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

diaires. La décomposition en oxyde est naturellement favorisée par l'action de la chaleur, qui élimine l'acide sulfhydrique.

La solution, bouillie avec du soufre, dégage de l'hydrogène sulfuré, en même temps qu'il se forme du pentasulfure CaS^5; elle est précipitée par l'acide carbonique et par les sels de zinc.

Le sulfhydrate de calcium est connu depuis longtemps pour ses propriétés épilatoires.

Hydrosulfhydrate de calcium $Ca(SH)(OH).3H^2O$. — On obtient ce composé par l'action d'une petite quantité d'eau à 0° sur le sulfhydrate de calcium, ou par l'action de la chaux sur le même corps ([405]).

$$CaS^2H^2 + H^2O = Ca(SH)(OH) + H^2S,$$
$$CaS^2H^2 + CaO^2H^2 = 2Ca(SH)(OH).$$

Ce composé se rencontre dans les mares de soude et dans les mélanges Laming d'épuration du gaz.

Ce sel se présente en prismes incolores à quatre pans ou en aiguilles excessivement fines, devenant graduellement opaques en se décomposant. Il perd lentement, à l'air, de l'hydrogène sulfuré et se colore en jaune. Il réagit sur l'eau en se transformant en hydroxyde qui précipite, et hydrosulfure qui reste en solution. Avec l'hydrogène sulfuré, il reproduit le sulfhydrate. Il se combine au sulfure de carbone en donnant des sulfocarbonates basiques :

$CaO^2H^2.2CaCS^3.7H^2O$ et $2CaO^2H^2.CaCS^3.10H^2O$ ([429-391]).

Oxysulfure de calcium. — Ce composé n'a pas été isolé à l'état anhydre par action directe de la chaux vive sur le sulfure de calcium sec (Hofmann) ([430]).

Oxysulfure de calcium hydraté. — L'hydrate de chaux, exposé à l'action de l'hydrogène sulfuré jusqu'à poids constant, donne une poudre grise représentant une combinaison instable d'hydrate et d'hydrogène sulfuré : $4CaO^2H^2.3H^2S$.

A 100°, une partie de l'eau et de l'hydrogène sulfuré de ce composé s'élimine en laissant un corps de composition : $2CaO^2H^2.2Ca(OH)(SH)$.

L'action d'une température plus élevée augmente la complexité du corps; finalement, il brûle en se transformant en sulfate de chaux ([431]).

OXYTÉTRASULFURE DE CALCIUM

Préparation. — Lorsqu'on fait bouillir l'hydrate de chaux avec du soufre et de l'eau, puis qu'on laisse refroidir lentement la liqueur avant qu'elle soit complètement saturée de soufre, il se sépare des cristaux aciculaires d'un jaune rougeâtre (Herschell) ([432]). Le mieux est de faire bouillir, à l'abri de l'air, 3 parties de chaux, une partie de soufre

([427]) Bœttger. An. Chem. Pharm. Liebig **33**-344-1840. — ([428]) Miller et Opl. Brevet allemand 28 067. — ([429]) Berzélius. An. Ph. Ch. Pogg. **6**-444-1826. — ([430]) Hofmann. C. R. **62**-291-1866. — ([431]) Folkard. Chem. N. **49**-258-1884. — ([432]) Herschell. Edinb. phil. J. I-8-396; II-154; An. Ch. (2)-**14**-353-1820. — ([433]) Schœne. An. Ph. Ch. Pogg. **117**-82-1862. — ([434]) Geuther. An.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

et 12 à 16 parties d'eau. On filtre chaud, puis on laisse reposer sur de l'hydrate de calcium (Schœne) [433]. Voir aussi Geuther [434].

Propriétés. — Prismes dichroïques, orangés ou violacés, inaltérables à l'abri de l'air, décomposés par l'eau en donnant une solution alcaline. Chauffés à 100°, ils perdent de l'eau, de l'hydrogène sulfuré, puis du soufre. Ils se dissolvent dans l'acide chlorhydrique avec formation d'hydrogène sulfuré et d'hydrogène persulfuré. Leur composition est contestée. On a proposé les deux formules suivantes :

$$3\,CaO.CaS^4.12\,H^2O \text{ (Schœne)}$$
$$\text{et } 2\,CaO.CaS^5.10\,H^2O, \text{ ou } 11\,H^2O \text{ (Geuther).}$$

OXYPENTASULFURE DE CALCIUM

Préparation. — 1° On fait réagir sur du foie de soufre (une partie de soufre et deux parties de chaux vive) une quantité d'acide acétique insuffisante pour la décomposition totale. En abandonnant le liquide à lui-même, pendant plusieurs semaines à l'abri de l'air, il se dépose des cristaux d'un jaune d'or (Büchner) [435-436].

2° Une solution de sulfhydrate de calcium évaporée à l'air abandonne des cristaux d'un jaune d'or de la même combinaison [437].

Dans un lait de chaux, on fait passer, pendant plusieurs jours, un courant d'hydrogène sulfuré, puis on concentre à la moitié du volume primitif. Il se dégage de l'hydrogène sulfuré, en même temps que l'hydrate de chaux se dépose. Après abandon de quelques semaines, sans filtration, la combinaison cristallise (Schœne) [433].

3° On obtient aussi ce corps en faisant bouillir du sulfure de calcium avec de l'eau et une petite quantité de fleur de soufre [433].

Propriétés. — Prismes d'un jaune orangé, hexagonaux, monocliniques [436], peu stables, même à l'abri de l'air; ils perdent à 100° les trois quarts de l'eau qu'ils contiennent et aussi de l'hydrogène sulfuré; en même temps, il se sépare du soufre. Ils sont décomposés par l'eau et l'alcool.

De même que pour le sel précédent, leur composition est incertaine; on les a rattachés :

au pentasulfure de calcium :	$CaS^5.5\,CaO.20\,H^2O$ [437]
au tétrasulfure de calcium :	$CaS^4.4\,CaO.18\,H^2O$ [433]
au trisulfure de calcium :	$CaS^3.3\,CaO.14\,H^2O$ [434] ou $15\,H^2O$

SULFITE DE CALCIUM $CaSO^3.2\,H^2O$

Préparation. — 1° Saturation d'un lait de chaux [445] ou de carbonate de chaux [439 à 442] par l'acide sulfureux, puis évaporation sur l'acide sulfurique. 2° Précipitation du chlorure de calcium par le sulfite de soude en liqueur concentrée [443-444].

Chem. Pharm. Liebig **224**-178-1884. — [433] Büchner. J. Chem. Ph. Schweig **16**-397-1816. — [436] Bucholz et Brandes. J. Chem. Pharm. Schweig. **22**-43-1818. — [437] H. Rose. An. Ph. Ch. Pogg. **55**-433-1842. — [438] Groth. An. Ph. Ch. Pogg. **135**-658-1868. — [439] Fourcroy et Vauquelin. An. Ch. (1)-**24**-229-1797. — [440] Berthollet. An. Ch. (1)-**2**-56-1789. — [441] Rœhrig. J. prakt. Ch. (2)-**37**-217-1888. — [442] Rammelsberg. An. Ph. Ch. Pogg. **67**-249-1846. —

[H. COPAUX.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Propriétés. — Le sulfite de calcium, obtenu par évaporation de sa solution aqueuse, se présente en prismes hexagonaux oxydables à l'air et se recouvrant d'une efflorescence soyeuse de sulfate de chaux. Ce sel est peu soluble dans l'eau : une partie de sulfite de calcium se dissout dans 800 parties d'eau à 15° (448).

Il est soluble dans l'eau chargée de gaz sulfureux avec formation probable de sels acides (445). 100 cm^3 d'une solution, à 9 pour 100 d'acide sulfureux, dissolvent $0^{gr},555$ de sulfite de calcium anhydre (446). Ce corps est légèrement soluble dans les dissolutions sucrées :

1 litre de solution à 10 pour 100 de sucre, dissout $0^{gr},0825$ SO^3Ca,

1 — — 50 — — — $0^{gr},08$ —

A 80°, les trois quarts de l'eau de cristallisation disparaissent; à 100°, le sel est anhydre; à 450°, il est totalement décomposé en un mélange phosphorescent de sulfure et sulfate de calcium.

Il est oxydé par l'iode en dissolution (Wagner) (447).

Applications. — Le sulfite de calcium est utilisé en brasserie pour ses propriétés antiseptiques (449).

Bisulfite de calcium. — Ce sel n'a pas été isolé. On admet qu'il existe dans la dissolution sulfureuse du sulfite de calcium (450). On l'obtient industriellement en faisant passer un courant de gaz sulfureux en excès dans un lait de chaux. La dissolution acide est employée en grande quantité pour le blanchiment de la cellulose dans la fabrication du papier. On évalue à 1400 tonnes la quantité de dissolution fabriquée annuellement en France (451).

HYPOSULFITE DE CALCIUM $CaS^2O^3.6H^2O$

Préparation. — 1° Ébullition d'un lait de chaux avec du soufre, puis saturation du liquide par le gaz carbonique. Après filtration du soufre, on évapore au-dessous de 60° (452). En prenant 4 parties de chaux, 10 parties de soufre et 40 parties d'eau, on obtient 7 parties de sel cristallisé (453).

2° Réduction du sulfate de chaux par le soufre : 15 parties de sulfate de chaux, 9 parties de soufre et 58 parties d'eau sont laissées en contact pendant vingt-quatre heures à 30° ou 40°.

A ce mode de préparation, se rattache le traitement des résidus de soude par 10 à 15 pour 100 de soufre (454).

3° Action du chlorure de calcium cristallisé sur l'hyposulfite de soude. On prend 7 parties du premier sel pour 8 parties du second en solution concentrée chaude. Par refroidissement, il se précipite beaucoup de chlo-

(445) Muspratt. An. Ch. Pharm. Liebig **50**-274-1844. — (446) Seubert et Elten. Z. anorg. Ch. **4**-44-1893. — (447) Anthon. polyt. J. Dingl. **159**-137-1861. — (448) Gerland. J. prakt. Ch. (2)-**4**-119-1871. — (449) Wagner. Jahresb. Techn. 132-1862. — (450) Weisberg. B. Soc. Ch. **15**-1247-1896. — (451) Griessmayer. B. Soc. Ch. **18**-276-1872. — (452) Mène et Vinchon. C. R. **30**-711-1850. — (453) Guillet. Statistique des industries organiques en 1900. — (454) Herschell. An. Ch. (2)-**14**-353-1820. — (455) Laneau. J. Chim. Méd. **9**-150. — (456) Kopp. B. Soc. Mul.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

rure de sodium, qu'on sépare. On concentre ensuite vers 50° et l'on obtient l'hyposulfite de calcium cristallisé (455).

4° Action du gaz sulfureux sur le sulfhydrate de sulfure de calcium.

$$Ca S^2 H^2 + 2 S O^2 = Ca S^2 O^3 + H^2 O + 2 S \ (^{454\,bis}).$$

Formation. — Ce corps prend aussi naissance, avec du sulfite, du carbonate et du sulfate, dans l'oxydation à l'air de la chaux ayant servi à la purification du gaz d'éclairage (456).

Propriétés. — Beaux cristaux incolores, hexagonaux, tricliniques (457), inaltérables à l'air humide, s'effleurissant dans le vide ou dans l'air à 40°. D = 1,872 (165). Ils se dissolvent à 5° dans leur poids d'eau. On a proposé ce corps pour le traitement de la phtisie (458).

Dithionate ou Hyposulfate de calcium $Ca S^2 O^6 . 4 H^2 O$ (459). — Il s'obtient par l'action d'un lait de chaux sur le dithionate de manganèse. On filtre le précipité d'hydrates, on concentre et le sel de chaux cristallise (460) en cristaux rhomboédriques (461) incolores, stables à l'air. Ils possèdent le pouvoir rotatoire (461-462), mais leur dissolution est inactive. D = 2,180 (463). Ils perdent à 78° leur eau de cristallisation.

Une partie de sel se dissout dans 2p,46 d'eau à 19° et dans 0p,8 d'eau bouillante.

SULFATE DE CALCIUM $Ca SO^4 = 136,16$ (Ca : 29,45; S : 23,54; O : 47)

État naturel. — L'anhydrite ou karsténite ($SO^4 Ca$) se présente en cristaux tabulaires orthorhombiques, groupés en masses fibreuses ou saccharoïdes rappelant le marbre blanc. Elle est généralement associée au sel gemme et au gypse.

Préparation. — 1° Action de l'anhydride sulfurique sur la chaux vive (466). La combinaison commence à la température du rouge. Avec l'hydrate de chaux sec, elle se fait à la température ordinaire.

2° Déshydratation du sulfate hydraté.

3° On obtient une forme soluble de l'anhydrite en chauffant à 100° le semi-hydrate de sulfate de calcium avec un excès d'eau (467). Cette même variété soluble résulte de la déshydratation du gypse précipité, dans le vide sec, à 60°-90°.

4° Le gypse, longtemps maintenu à 125°, se déshydrate en donnant un sulfate dimorphe de l'anhydrite et probablement triclinique. Si l'on

28-436-1857. — (454 a) Sorel. La grande industrie chimique minérale. Paris 1902. — (455) Kessler. An. Ph. Ch. Pogg. **74**-282-1848. — (456) Graham. Ph. Mag. **27**-178-1895. — (457) Zepharowich. Sitz. Akad. Wien. (1)-**45**-499-1862. — (458) Herschel. Chem. Centr. Bl. 1070-1864. — (459) Gay-Lussac et Welter. An. Ch. (2)-**10**-314-1819. — (460) Heeren. An. Ph. Ch. Pogg. **7**-57-178-1826. — (461) Pape. An. Ph. C9. Pogg. **139**-233-1870; **125**-519-1865. — (462) Bichat. B. Soc. Ch. **20**-436-1873. — (463) Topsoë. Sitz. Akad. Wien. (2)-**66**-17-1872. — (464) Topsoë et Christiansen. An. Ch. (5)-**1**-35-1874. — (465) Morière. J. Pharm. Ch. (5)-**16**-203-1849. — (466) H. Rose. An. Ph. Ch. Pogg. **38**-117-1836. — (467) Van t'Hoff, Hinrichsen et Weigert.

[H. COPAUX.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

élève la température jusqu'au rouge cerise, c'est de l'anhydrite qu'on obtient (Lacroix) [468].

Deux modifications du sulfate de calcium anhydre sont admises également par Potilitzin [482].

Synthèses minéralogiques de l'anhydrite. — 1° On fond une partie de sulfate de potasse avec 4 parties de chlorure de calcium. La masse, épuisée par l'eau, fournit des cristaux identiques à ceux de l'espèce naturelle (Manross) [469].

2° On chauffe du gypse avec une solution saturée de chlorure de sodium ou de calcium, à 125°-130° en tube scellé [470].

3° On fond du sulfate hydraté avec du chlorure de sodium en présence d'un peu de silice [471].

4° On fond du sulfate artificiel au four à porcelaine, puis on refroidit lentement [472].

5° On évapore la dissolution de sulfate précipité dans l'acide sulfurique concentré [473].

Propriétés physiques. — La densité du sulfate, obtenu par déshydratation du gypse, varie de 2,9 à 3,2, selon le degré de calcination [89] [121] [491]. L'anhydrite artificielle, obtenue par le procédé de Manross, a pour densité 2,969.

Chaleur de formation : $Ca + S + O^4 = CaSO^4$ sol. + 517 400 cal. [171 a].

Propriétés chimiques. — Le sulfate de calcium est fusible au rouge sombre sans décomposition. Au rouge blanc, il perd de l'anhydride sulfurique [474-475]. 0gr,5 de gypse chauffés au chalumeau à air sont transformés intégralement en oxyde, au bout de vingt minutes [476-477].

L'hydrogène le réduit au rouge en donnant un mélange de sulfure et d'oxyde [478] [483]. Le chlore sec le transforme au rouge en chlorure de calcium [476]. Le soufre le réduit à l'état de sulfure à 440° [401]. Le carbone et l'aluminium [479] le réduisent également. L'acide chlorhydrique le transforme en chlorure, complètement au rouge [480]. Il est transformé en carbonate, par fusion avec les carbonates alcalins, en hydrate, par digestion avec les alcalis caustiques.

Le sulfate de chaux anhydre absorbe l'humidité. Lorsqu'il provient d'un gypse déshydraté à 150°, l'humidité est absorbée jusqu'à formation du semi-hydrate de sulfate de calcium [481]. Au contact de l'eau, le sulfate

Sitz. preuss Akad. 570-1901. — [468] Lacroix. C. R. **126**-560-553-1898. — [469] Manross. An. Ch. Pharm. *Liebig* **82**-353-1852. — [470] Hoppe-Seyler. An. Ph. Ch. Pogg. **127**-161-1866. — [471] Simmler. J. prakt. Ch. **76**-430-1859. — [472] Mitscherlich. An. Ph. Ch. Pogg. **11**-331-1827. — [473] Struve. Z. anal. Ch. **9**-54-1870. — [474] Mitscherlich. J. prakt. Ch. **83**-485-1861. — [475] Bunsen. An. Ch. Pharm. Liebig **111**-257-1859. — [476] Carl-Mantrand. C. R. **38**-864-1854. — [477] Boussingault. An. Ch. (4)-**12**-419-1867. — [478] Unger. An. Ch. Pharm. *Liebig* **67**-95-1848. — [479] Rossel et Frank. Ber. Chem. Gesell. **27**-54-1894. — [480] Boussingault. An. Ch. Ph. (5)-**2**-120-1874. — [481] Potilitzin. J. Soc. ph. ch. Russe 207-1895. — [482] Potilitzin. J. Soc. ph. ch. Russe 265-1895. — [483] Schumann. An. Ch. Pharm. Liebig **187**-304-1877. — [484] Johnston. Ph. Mag. **13**-325-1838. — [485] Johnston. Am. J. Sc.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

de chaux anhydre s'hydrate avec dégagement de chaleur, cristallise et se prend en masse [351] : SO^4Ca + eau dégage 4400 cal [171 a].

SULFATE DE CALCIUM SEMI-HYDRATÉ $Ca^2S^2O^8.H^2O$

Préparation. — Il se forme par déshydratation incomplète du gypse, ou par addition d'eau au sel anhydre

1° Lorsqu'on chauffe du sulfate bihydraté avec de l'eau en tube scellé à 140-160°, on obtient de fines aiguilles soyeuses de semi-hydrate [470].

2° Le même corps a été signalé en cristaux prismatiques, dans des dépôts de chaudières marines [484-485].

3° On peut l'obtenir, selon Millon, en déshydratant simplement le gypse à 110° [486].

4° Il résulte encore de la déshydratation du gypse, en présence d'acide nitrique concentré. On chauffe pendant dix-huit heures, à 40°, 20 gr. de gypse précipité avec 50 cm³ d'acide nitrique (d = 1,4) [487].

Propriétés. — D = 2,7 [484-485]. Ce sel est stable à des températures variables avec la nature des solutions salines en présence desquelles il se trouve [487 à 489]. Il est plus soluble que le gypse. Placé dans l'air saturé de vapeur d'eau, il se transforme en gypse avec une rapidité variable, suivant les conditions de déshydratation du gypse qui lui a donné naissance [481].

Tensions de dissociation approximatives [488].

T°	100	114	124	148	161,5
Tension	17,5	28	44,5	167	300 mm. de mercure.

SULFATE DE CALCIUM BIHYDRATÉ ou GYPSE $CaSO^4.2H^2O = 172,20$

(Ca : 23,29 ; S : 18,62 ; O : 55,75 ; H : 2,35)

État naturel. — Le gypse ou sélénite SO^6CaH^4 cristallise dans le système monoclinique; ses cristaux sont fréquemment maclés. La macle, en *fer de lance*, est commune parmi les échantillons de gypse de Montmartre. Les plus beaux cristaux viennent de Bex (Valais), de Salzbourg, de Galicie et de Paris.

On a signalé un singulier cas de présence de sulfate de chaux dans une boule de marcassite sans fissures visibles [465].

Préparation. — Précipitation des sels solubles de calcium par les sulfates alcalins. Le précipité est volumineux et cristallin.

Reproduction du gypse [490]. — Dans un appareil de plomb, on traite de la fluorine pulvérisée par l'acide sulfurique; le vase, imparfaitement bouché, est abandonné à la température de 12°. Après quatre mois, on obtient des cristaux de gypse ayant tous les caractères extérieurs du gypse de Bex.

(2)-5-112-1842. — [486] Millon. An. Ch. Ph. (3)-19-222-1847. — [487] Van t'Hoff et Armstrong. Sitz. preuss. Akad. 559-1900. — [488] Lescœur. An. Ch. Ph. (6)-21-529-1890. — [489] Vater.

[H. COPAUX.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Propriétés. — Cristaux hexagonaux monocliniques ; D = 2,32 à 2,33 [121] [165].

Déshydratation du gypse. — Le gypse perd lentement son eau au-dessous de 100° [515 à 517] avec une vitesse variable, suivant son état moléculaire [492] [522]. L'eau de cristallisation commence à s'éliminer à 40° et disparaît entièrement à 70° [286]. D'après Millon [486] et Plessy [518], la déshydratation totale ne serait atteinte qu'à 300°.

Pourtant, selon Cloez [493], 20 gr. de gypse peuvent être entièrement déshydratés à 145° après quatre heures.

Solubilités : Une partie de gypse se dissout dans		388	parties d'eau	entre 15° et 20° [494]
—	—	397	—	à 14°,5 [495]
—	—	445	—	à 14°,3 [496]
—	—	457	—	à 16°
—	—	425	—	à 22° [497]
—	—	500	—	à 12° [498]

Il existe un maximum de solubilité entre 30 et 40° [499]. Les solutions de sulfate de chaux se sursaturent facilement, et l'état de sursaturation persiste très longtemps, même en présence de sel solide, si l'on n'agite pas énergiquement la liqueur (Marignac) [500].

Solubilité à diverses températures [500] une partie de bihydrate se dissout :

à	0°	18°	24°	32°	38°	41°	53°	72°	86°	99°
dans	525	488	479	470	466	468	474	495	528	571 p. d'eau.

En outre, la solubilité du gypse est fonction de la grandeur de ses particules. Et dans le cas des particules les plus fines, la sursaturation disparaît avec le temps [501-502].

Densité de la liqueur saturée à 15° : D = 1,0022 [503].

Les trois formes du sulfate de chaux, l'anhydrite, le gypse et la sélénite, possèdent des solubilités différentes ou plutôt se dissolvent avec des vitesses différentes. 19 gr. de chacun de ces corps étant mis en présence de l'eau, il s'est dissous, après une semaine, 0gr,0601 d'anhydrite, 0,1177 de sélénite et 0,2219 de gypse (Mac-Caleb) [491].

Le sulfate de chaux se dissout mieux dans les liqueurs salines [527 à 529] que dans l'eau, par suite de la formation de sels doubles, plus solubles. C'est ce qui se produit avec le chlorure, le sulfate [504], l'hyposulfite de sodium, le nitrate de potassium, le sulfate [505] et le succinate d'ammoniaque [506].

Sitz. preuss. Akad. 269-1900. — [490] Lacroix. J. Pharm. Ch. (5)-9-111-1884. — [491] Mac-Caleb. Am. Chem. J. 11-35-1889. — [492] How. Ph. Mag. (4)-39-279-1870. — [493] Cloez. B. Soc. Ch. (5)-29-169-1903. — [494] Tipp. Pharm. Viertelj. 3-506. — [495] L. de Boisbaudran. An. Ch. Ph. (4)-9-173-1866. — [496] Church. Laboratory 1-418-1867. — [497] Cossa. B. Soc. Ch. (2)-20-440-1873. — [498] L. de Boisbaudran. An. Ch. Ph. (5)-3-477-1874. — [499] Poggiale. An. Ch. Ph. (3)-8-465-1845. — [500] Marignac. An. Ch. Ph. (5)-1-274-1874. — [501] Ostwald. Z. ph. Ch. 34-495-1900. — [502] Hulett. Z. ph. Ch. 37-385-1901. — [503] Stolba. J. prakt. Ch. (1)-97-503-1866. — [504] Henry. J. Pharm. Ch. 12-31-1826. — [505] Popp. An. Ch. Pharm. Lieb. Suppl. 8-11-1872. — [506] Wittstein. Répert. 57-18. — [507] Rose. An. Ph. Ch.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Solubilité du gypse dans les dissolutions de chlorure de sodium : à 14°, 100 cm³ de solution contenant :

	2,44	4,77	9,50	14,22	23,10	31,3	gr. de chlorure de sodium
dissolvent	0,655	0,826	1,056	1,193	1,275	1,583	gr. de gypse (Cloez) [493]

Il se dissout dans les acides chlorhydrique et nitrique étendus, à froid ou à chaud; mais il se précipite par addition d'acide sulfurique [507]. Il est soluble dans l'acide sulfurique étendu et surtout concentré [508] :

100 parties	d'acide sulfurique	($d=1,82$)	dissolvent	2	parties de sulfate de chaux	[473]
100	—	concentré	—	2,5	—	[473]
100	—	fumant	—	10,17	—	[473]

Voici les quantités de sulfate de chaux contenues dans 1 litre d'acide, après vingt-quatre heures de contact à 20°, déduction faite de la quantité que dissoudrait l'eau pure (Ostwald) [509] :

(n est le degré de dilution ou le nombre de centimètres cubes de liqueur contenant une molécule milligramme d'acide).

n	HCl	AzO^3H	Acide chloracétique.	Acide formique.
0,5	7,61	9,27	—	—
1	11,51	13,09	0,41	0,31
2	15,75	20,37	0,17	—
10	22,96	25,36	—	—

Le sulfate de chaux est plus soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique que dans l'eau pure.

Une partie de sulfate de chaux se dissout dans 218 parties d'eau saturée d'acide carbonique.

Il est presque insoluble dans l'alcool et légèrement soluble dans la glycérine [510]. 100 parties de glycérine dissolvent 0ᵍ,957 de gypse.

Le sulfate de chaux se dissout dans les liqueurs sucrées en quantité d'autant plus grande qu'elles sont plus concentrées et que la température est plus élevée. Les carbonates alcalins, en solutions bouillantes, donnent lieu à un double échange avec formation de sulfates alcalins et de carbonate de chaux précipité. Avec le carbonate d'ammoniaque, la réaction est reversible [507]. Il en est de même pour les borates alcalins (Popp) [505].

Ni l'anhydrite, ni le gypse naturel, ni le sulfate précipité n'absorbent l'ammoniac entre 50° et 100°. Mais quand ces deux derniers sels ont perdu, par une douce chaleur, une partie de leur eau de cristallisation, ils absorbent le gaz ammoniac [555].

Réduction du sulfate de chaux par les organismes inférieurs. — Sous l'action des organismes inférieurs [511] et par fermentation anaérobie [512-513], le sulfate de chaux est transformé en sulfure, et ce dernier, en présence du carbonate d'ammoniaque, formé en même temps que lui,

Pogg. **95**-108-289-1855. — [508] Liès-Bodart et Jacquemin. C. R. **46**-1206-1858. — [509] Ostwald et Banthisch. J. prakt. Ch. **29**-52-1884. — [510] Asselin. C. R. **76**-884-1873. — [511] Manceau. J. Pharm. Ch. (5)-**29**-98-1894. — [512] Quantin. An. agronomiques **12**-80. — [513] Hoppe-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

se transforme en sulfure d'ammonium et carbonate de chaux. Ces réactions s'accomplissent en particulier dans les marais et les tourbières. La réduction peut aller jusqu'à la formation de soufre (St. Meunier) ([515 a]).

Conditions d'existence du sulfate et de ses hydrates. — Le sulfate de chaux et ses hydrates se transforment les uns dans les autres avec une lenteur extrême (Marignac, Van t'Hoff). C'est à ce fait qu'on doit attribuer les divergences de chiffres de solubilité.

La température de transformation ne peut être observée que dans des circonstances particulières.

Tensions maxima du bihydrate précipité en présence de semi-hydrate ([514, 467, 487]) :

t°	101.4	82,7	77,1	50	25	17
Tension	758,8	519.8	238,4	49,5	9,1	4,99 mm. de mercure.

A 107°, le bihydrate se transforme en semi-hydrate, mais la modification soluble de l'anhydrite se forme en même temps, à partir de 90°. La transformation du bihydrate en anhydrite insoluble commence à température beaucoup plus basse. Elle est très lente; elle s'accélère en présence de chlorure de sodium et commence alors à 30°.

Plâtre. — Le gypse, privé de la majeure partie de son eau ou ayant repris après déshydratation complète une certaine quantité d'eau, constitue le plâtre, employé comme mortier ou pour le moulage.

Lorsqu'il a été chauffé au-dessus de 204°, le plâtre est trop cuit et perd la propriété de former une pâte durcissant immédiatement ([552]). Mais il reprend avec le temps cette propriété.

La transformation du gypse en plâtre s'opère dans des fours spéciaux, chauffés au bois ou à la houille à longue flamme. H. Le Chatelier considère le plâtre comme formé en majeure partie de sulfate semi-hydraté ([526]). Pour Van t' Hoff, c'est un mélange de ce sel avec de l'anhydrite.

Prise du platre. — Landrin divise le mécanisme de la prise du plâtre en trois phases ([519]) :

1° Le plâtre cuit s'hydrate; 2° il se dissout en partie dans l'eau qui se sature de sulfate; 3° une partie du liquide s'évapore par la chaleur dégagée, un cristal se forme et entraîne la cristallisation du reste.

Le maximum de dureté est atteint quand le plâtre humide a perdu assez d'eau pour répondre à la formule $SO^4Ca.2H^2O$.

La présence de sels solubles modifie la rapidité de la prise du plâtre. Les chlorures de sodium et de potassium ([524]), le sulfate ([525]) et le bichromate de potassium l'accélèrent. Le carbonate de soude la retarde ([525]).

H. Le Chatelier ([520]) attribue le durcissement aux phénomènes de sur-

Seyler. Z. physiol. Ch. **10**-4-1886. — ([515 a]) St. Meunier. C. R. **135**-915-1902. — ([514]) Van t'Hoff et Donnan. Sitz. preuss. Akad. 569-1900. — ([515]) Kraut et Preckt. An. Ch. Pharm. Liebig **178**-129-1875. — ([516]) Knapp-Gumino. Chem. Centr. Bl. 292-1871. — ([517]) Pape. An. Ph. Ch. Pogg. **135**-1-1868. — ([518]) Plessy. C. R. **24**-658-1847. — ([519]) Landrin. An. Ph. (5)-**3**-452-1874. — ([520]) H. Le Chatelier. C. R. **96**-715-1883. — ([521]) Zulkowski. J. Soc. Chem. Ind. **22**-549-1899. — ([521 a]) Périn. C. R. **131**-950-1900. — ([522]) Zunino. Gazz. Chim. It. **30**-533-1900. — ([523]) Schott. polyt. J. Dingl. **196**-357-1870. — ([524]) Ditte. An. Ch. Ph.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

saturation constatés par Marignac. D'une part, le sulfate de chaux anhydre s'hydrate et se dissout en formant une liqueur sursaturée. De l'autre, cette même dissolution laisse déposer des cristaux de sulfate hydraté. Ils augmentent peu à peu de volume et se soudent les uns aux autres. Cette cristallisation continue tant qu'il reste du sel anhydre pour se dissoudre et sursaturer la liqueur.

Clocz adopte cette manière de voir; mais il n'attribue au semi-hydrate aucun rôle dans la prise du plâtre ([520]). D'après ses travaux, le plâtre, au sortir des fours, est *anhydre*. Il reprend ensuite très rapidement 8 pour 100 d'eau, ce qui ne correspond à aucun hydrate.

Une autre théorie (Potilitzin) attribue la prise du plâtre à une différence de facultés d'hydratation entre deux modifications du sulfate de chaux anhydre, suivant un mécanisme analogue au précédent.

On a encore attribué la prise du plâtre à la formation d'hydrosulfates de calcium peu solubles. L'eau dissoudrait d'abord ces corps, puis entrerait en combinaison avec eux, en formant des sels hydratés cristallisés ([521]).

Le dosage des incuits et des surcuits dans le plâtre a été étudié par Périn ([521 a]).

Applications ([534]). — Le gypse en morceaux est parfois employé comme pierre à bâtir. On l'applique au polissage, à la préparation de certaines couleurs et de pâtes pour porcelaine. La variété à grain fin, nommée albâtre, sert à façonner des objets d'ornement.

Le plâtre cuit à 125° est un déshydratant énergique, capable d'amener rapidement l'alcool de 90° à 98°. Le plâtre est appliqué au moulage des modèles de zinc et de fonte. Il sert à prendre des empreintes pour la reproduction des objets par galvanoplastie. On l'emploie pour charger le papier, pour l'apprêt des tissus, pour l'amendement des prairies.

Durcissement du platre. Stucs. — Le stuc est un mélange de plâtre, de colle forte et de sulfate de zinc. On l'applique en cet état sur la maçonnerie. Après dessiccation, on le polit à la pierre ponce et l'on renouvelle plusieurs fois l'application. On a proposé de mélanger le plâtre avec du manganate de potassium pour obtenir des pierres artificielles d'une belle couleur.

Platre aluné. — Le plâtre, imbibé d'alun, est susceptible de polissage; c'est une variété de stuc qu'on peut obtenir simplement en trem-

(7)-**14**-294-1898. — ([525]) Rohland. Ber. Chem. Gesell. **33**-2851-1900. — ([526]) H. Le Chatelier. C. R. **96**-1668-1883. — ([527]) Drœze. Ber. Chem. Gesell. **10**-350-1877. — ([528]) Cohn. J. prakt. Ch. (2)-**35**-43-1887. — ([529]) Cameron. J. of. phys. Chemistry **5**-556-1901. — ([530]) Sostmann. Z. Ver. Rub. Ind. 517-1866. — ([531]) Knapp. polyt. J. Dingl. **202**-515-1871. — ([532]) Zeidler. polyt. J. Dingl. **180**-471-1866. — ([533]) Jenkins. J. prakt. Ch. (2)-**13**-259-1876. — ([534]) Wagner. Fischer et Gautier. Traité de Technologie. — ([535]) H. Rose. An. Ph. Ch. Pogg. **93**-600-1854. — ([536]) Fassbender. Ber. Chem. Gesell. **9**-1558-1876. — ([537]) Struve. Z. Chem. Ph. Math. (2)-**5**-524-1865. — ([538]) Van t'Hoff et Wilson. Sitz. preuss. Akad. **53**-1142-1900. — ([539]) Ditte. C. R. **79**-1254-1874. — ([540]) Ditte. An. Ch. Ph. (7)-**14**-294-1898. — ([541]) Ditte. C. R. **84**-86-1877. — ([542]) Fritzsche. J. prakt. Ch. **72**-291-1857. — ([543]) Van t'Hoff et

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

pant les morceaux de gypse dans de l'acide sulfurique à 8 ou 10 pour 100, et cuisant comme à l'ordinaire (Landrin).

Le plâtre séléniteux de Scott est obtenu soit en faisant agir des vapeurs de soufre sur la chaux au rouge, soit en chauffant au rouge blanc un mélange de plâtre et de chaux. Il a la propriété de se prendre en une masse dure au contact de l'eau.

L'acide fluosilicique a été recommandé pour le durcissement. Quelquefois, on imbibe les objets de plâtre avec une solution de paraffine dans l'éther de pétrole; ils prennent alors une certaine transparence et se laissent polir par frottement.

Sulfates acides de calcium. — Les solutions de gypse, dans l'acide sulfurique concentré et chaud, déposent soit par refroidissement, soit par précipitation avec de l'eau chaude, des sels acides cristallisés : $CaH^2S^2O^8$ et $CaH^6S^5O^{12}$ [546-547].

Séléniure de calcium $CaSe = 119{,}3$. — Le séléniure de calcium se prépare par réduction du séléniate de calcium par l'hydrogène au rouge sombre [548].

Il se forme aussi [549] : 1° par précipitation d'un sel de calcium soluble au moyen du séléniure de potassium; 2° par l'action du sélénium sur la chaux au rouge naissant qui donne une masse noire de séléniure de calcium mélangé de sélénite.

C'est un corps blanc altérable à l'air, et devenant rouge par mise en liberté de sélénium [548], soluble dans l'eau, non phosphorescent. Chaleur de formation : Ca + Se solide = Ca Se solide + 58 000 cal.

Sélénites de calcium $CaSeO^3$. — Cristaux grenus, peu solubles, obtenus par dissolution du carbonate de chaux dans l'acide sélénieux.

Ce sel attaque énergiquement le verre à haute température [550].

— $3\,CaSeO^3, 4H^2O$. — Prismes microscopiques radiés, obtenus par double décomposition entre le chlorure de calcium et le sélénite de soude [551]. Ils perdent à l'air une molécule d'eau.

— $CaSeO^3, 2H^2O$. — Petits cristaux satinés efflorescents [552].

Sélénites acides de calcium. — Un sel anhydre [552] $CaSe^2O^5$ se dépose à 60° des solutions acides de sélénite en grands cristaux tabulaires.

Si l'évaporation a lieu à la température ordinaire, on obtient l'hydrate $CaH^2Se^2O^6 + H^2O$ en prismes très solubles, inaltérables à l'air, et un autre sel $2\,CaSe^2O^5$, cristallisé en tables hexagonales.

Chiaraviglio. Sitz. preuss. Akad. 810-1899. — [544] Folkard. Chem. N. **43**-6-1881. — [545] Hannay. J. Chem. Soc. **32**-401-1877. — [546] Berzélius. An. Chem. Pharm. Liebig **46**-241-1843. — [547] Schultz. An. Ph. Ch. Pogg. **133**-137-1868. — [548] Fabre. An. Ch. Ph. (6)-**10**-513-1887. — [549] Berzélius. J. Ch. Ph. Schweig. **23**-443-1818. — [550] Muspratt. J. Chem. Soc. **2**-60-1850. — [551] Nilson. B. Soc. Ch. (2)-**23**-353-1875. — [552] Nilson. B. Soc.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Séléniates de calcium $CaSeO^4$. — On le prépare par fusion d'un séléniate alcalin avec un mélange de chlorures de sodium et calcium, refroidissement lent, puis lavage (Michel) ([553]).

Lamelles rectangulaires orthorhombiques, correspondant à l'anhydrite, difficilement fusibles au chalumeau, lentement attaquées par l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore. $D = 2{,}93$.

— $CaSeO^4$, $2H^2O$. — Il s'obtient par précipitation du séléniate de potasse au moyen du nitrate de calcium. La solution aqueuse froide du précipité dépose par ébullition des cristaux de ce sel.

Cristaux monocliniques, isomorphes avec le gypse ([554]), moins solubles dans l'eau chaude que dans l'eau froide. Le sel, déshydraté par la chaleur et gâché avec de l'eau, fait prise comme le plâtre ([555]). $D = 2{,}676$.

Tellurites de calcium $CaTeO^3$. — Précipité blanc floconneux, soluble dans un excès d'eau bouillante, obtenu par addition d'acide tellureux à un sel soluble de calcium. On a signalé deux sels acides : $CaH^2Te^2O^6$ et $CaH^2Te^4O^{10}$ (Berzélius) ([556]).

Tellurate de calcium $CaTeO^4$. — Masse blanche floconneuse obtenue par précipitation. Sa solution aqueuse évaporée l'abandonne sous forme pulvérulente ([556]).

AZOTURE DE CALCIUM $Ca^3Az^2 = 148{,}56$ (Ca : 81,07 ; Az : 18,92)

Préparation. — 1° Combinaison directe du calcium et de l'azote ([557]). L'union se fait au rouge sombre avec incandescence. Le métal est placé dans une nacelle de nickel, contenue elle-même dans un tube de nickel chauffé au chalumeau à air. Après deux heures, on obtient une masse frittée de couleur marron foncé (Moissan) ;

2° Calcination de l'amalgame de calcium dans un courant d'azote ([558]). L'amalgame s'obtient par électrolyse d'une solution à 50 pour 100 de chlorure de calcium cristallisé, avec une densité de courant de 2,5 ampères par centimètre carré. On concentre, par distillation dans le vide, et l'amalgame Ca^3Hg^4 est calciné dans un courant d'azote (Férée) ([559]).

Propriétés. — Le produit du premier mode de préparation se présente en cristaux bruns transparents, fusibles vers 1200°, $D_{17°} = 2{,}65$. Obtenu par la seconde méthode, il offre l'aspect d'une masse grise, décomposable à l'air humide. L'hydrogène le transforme au rouge en hydrure, avec dégagement d'ammoniaque. Les halogènes l'attaquent avec incandescence. Il brûle dans l'air et l'oxygène, réagit sur le soufre à 500°, sur le phosphore au rouge cerise, mais non sur le bore ou sur le silicium à 1200°. Le carbone le déplace, à la température de l'arc électrique, en donnant du carbure (Moissan).

Ch. (2)-**21**-253-1874. — ([553]) Michel. C. R. **106**-878-1888. — ([554]) Mitscherlich. An. Ph. Ch. Pogg. **11**-331-1827. — ([555]) Von Hauer. Sitz. Wien. Akad. **39**-299-1860. — ([556]) Berzélius. Traité de chimie. — ([557]) Moissan. C. R. **127**-497-1898. — ([558]) Maquenne. B. Soc. Ch.(3)-**7**-566-1892. — ([559]) Férée. C. R. **127**-618-1898. — ([560]) Dennis et Benedict. J. Am. Chem.

[H. COPAUX.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Les acides étendus l'attaquent à froid. L'alcool, même à température ordinaire, réagit avec formation d'ammoniaque et d'éthylate de calcium.

Avec l'eau froide, il se fait une transformation immédiate en hydrate de chaux et ammoniaque. Cette réaction peut être le principe de la préparation de l'ammoniaque par l'air atmosphérique (Moissan) ([557]).

Azothydrate de calcium $Ca\,Az^6$. — On l'obtient par saturation par la chaux d'une solution étendue d'acide azothydrique, puis évaporation sur l'acide sulfurique.

Petites aiguilles cristallines, probablement orthorhombiques, violemment explosives par la chaleur (Dennis et Benedict) ([560]).

Amidure de calcium $Ca\,(Az\,H^2)^2$. — Cristaux transparents, résultant de la décomposition lente du calcium ammonium préparé par Moissan ([19 a]).

CALCIUM AMMONIUM $Ca\,(Az\,H^3)^4$

Préparation. — Action du gaz ammoniac sec sur le calcium (Moissan) ([561]). On opère à 15° avec du métal pur et cristallisé. Les cristaux prennent une teinte mordorée et augmentent de volume en s'unissant au gaz ammoniac.

Propriétés. — Cette combinaison solide est de couleur bronzée; elle s'enflamme à l'air et fixe l'ammoniac liquéfié, dans lequel elle est d'ailleurs fort peu soluble ([19 a]).

Le calcium ammonium et le chlorhydrate d'ammoniaque, tous deux en solution dans l'ammoniac liquide à — 70°, réagissent en formant du chlorure de calcium, de l'ammoniac et de l'hydrogène, mais pas d'ammonium. Avec l'hydrogène sulfuré liquide, à — 75°, il se forme du sulfure de calcium, de l'ammoniac et de l'hydrogène (Moissan).

L'acétylène réagit sur le calcium ammonium à — 70° en donnant de beaux cristaux transparents de formule $Ca\,C^2.\,C^2H^2.\,4\,Az\,H^3$ (Moissan) ([562]).

HYPOAZOTITE DE CALCIUM $Ca\,Az^2\,O^2.\,4\,H^2\,O$

Préparation. — 1° Action de l'hypoazotite d'argent sur le chlorure de calcium en léger excès. On opère en présence d'un peu d'acide nitrique étendu, puis, dans le liquide filtré, on verse un petit excès d'ammoniaque; il se forme un précipité cristallin qu'on lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther ([564–565]);

2° Précipitation d'une solution de chlorure de calcium par l'hypoazotite de soude (Divers) ([566]).

Propriétés. — Sel cristallin, stable à température ordinaire, s'effleurissant à 100° avec décomposition partielle. Il est très peu soluble dans

Soc. **20**-225-1898; Z. anorg. Ch. **17**-18-1898. — ([561]) Moissan. C. R. **133**-715-771-1901. — ([562]) Moissan. C. R. **127**-911-1898. — ([563]) Berthelot. An. Ch. Ph. (6)-**18**-571-1889. — ([564]) Maquenne. An. Ch. Ph. (6)-**18**-551-1889. — ([565]) Kirschner. Z. anorg. Ch. **16**-424-1898. — ([566]) Divers. J. Chem. Soc. **75**-116-1899. — ([567]) Fischer. An. Ph. Ch. Pogg. **74**-115-1848. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

l'eau, soluble dans les acides étendus et reprécipitable par l'ammoniaque. Cependant, l'acide sulfurique le décompose avec effervescence.

Le brome, l'iode, l'acide chromique et les hypobromites l'oxydent énergiquement. Le permanganate de potasse réagit très lentement, même en liqueur acide. Chaleur de formation :

$Az^2O^2H^2_{diss} + CaO^2H^2_{diss} + 2H^2O_{liq} = CaAz^2O^2$, $4H^2O_{crist} + 21600^{Cal}$ (563).

Acétohypoazotite de calcium $CaAz^2O^2 + Ca(C^2H^3O^2)^2 + 2C^2H^4O^2 + 4H^2O$. — (Maquenne) (564).

L'hypoazotite de calcium se dissout dans l'acide acétique à 30 pour 100. Lorsqu'on approche de la saturation du liquide, il se dépose des aiguilles blanches d'une combinaison acétique. Elle est stable pendant quelques jours, puis se décompose peu à peu.

Elle est soluble dans l'eau et sensiblement neutre au tournesol. Ce corps peut être envisagé comme de l'acétate de calcium partiellement substitué par le radical hyponitreux, ou comme un anhydride double d'acétate et d'hypoazotite de calcium (566).

Azotite de calcium $CaAz^2O^4.H^2O$. — **Préparation.** — On l'obtient par précipitation d'une solution bouillante de nitrite d'argent par l'eau de chaux, saturation de la liqueur filtrée par l'hydrogène sulfuré et l'acide carbonique, puis concentration (567).

On peut encore le produire par calcination ménagée du nitrate de calcium puis dissolution dans l'eau. Après traitement par l'acide carbonique pour précipiter la chaux libre, on évapore à sec et on reprend par l'alcool, puis on fait cristalliser. (Très mauvais rendement) (567 à 569).

Il forme des prismes très solubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcool (569).

AZOTATE DE CALCIUM $CaAz^2O^6 = 164{,}18$
(Ca : 24,42 ; Az : 17,10 ; O ; 58,47)

On l'obtient par dessiccation, à 170°, du sel hydraté.

C'est un corps déliquescent (570). PF = 561° (91) D = 2 à 2,5 (121, 165 et 571).

Fondu jusqu'à décomposition commençante, il luit faiblement dans l'obscurité, ce qui lui valut autrefois le nom de *phosphore de Baudoin*. Il se détruit à haute température en dégageant de l'oxygène et des vapeurs nitreuses. Il forme, avec le nitrate de potasse, une combinaison eutectique (572) qui, pour une teneur de 25,36 pour 100 de nitrate de calcium, fond à 251°. Chaleur de formation :

$Az^2 + O^6 + Ca = Az^2O^6\,Ca\ sol + 202000^{Cal}$ (128).

Hydrates d'azotate de calcium. — Le nitrate de calcium forme, avec l'eau, plusieurs combinaisons. La plus fréquente est le tétrahydrate. Cependant un trihydrate a été signalé par Millon (573) et Gernez (574). On

(568) Lang. An. Ph. Ch. Pogg. **118**-288-1863. — (569) Hampe. An. Ch. Pharm. Liebig **125**-341-1865. — (570) Lescœur. An. Ch. Ph. (6)-**21**-521-1890. — (571) Favre et Valson. C.R. **77**-579-1873. — (572) Guthrie. Ph. Mag. (5)-**17**-462-1884. — (573) Millon. An. Ch. Ph. (3)-**6**-90-1842. — (574) Gernez.

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

l'obtient par cristallisation à 0° d'une liqueur sursaturée. Lescœur [570] a signalé l'existence d'un bihydrate. Il résulte de l'évaporation à chaud, jusqu'à pellicule, d'une solution de nitrate, puis refroidissement à l'abri de l'air. Les variations de déshydratation des solutions de nitrate de calcium et d'hydratation du sel anhydre sont sous la dépendance de la température et des germes cristallins ambiants ou préexistants (Lescœur) [570].

AZOTATE DE CALCIUM TÉTRAHYDRATÉ $CaAz^2O^6 . 4H^2O$

État naturel. — Le nitrate de calcium se rencontre dans l'eau, le sol, les produits de putréfaction et de nitrification. Il constitue la majeure partie des efflorescences salines formées sur les murailles humides.

Préparation. — On l'obtient par saturation de l'acide nitrique par la chaux ou son carbonate.

Propriétés. — Ce sel cristallise difficilement en cristaux monocliniques [575] D = 1,8 à 1,9 [121] [571], PF = 44° [576-577]. Il est déliquescent à l'air, mais perd aisément de l'eau de cristallisation dans le vide ou par la chaleur.

Solubilité dans l'eau :

100 parties d'eau dissolvent à	0°	84,2 [134] ou 93,1 [133]	de $CaAz^2O^6$
100	—	100°	351,2 [578].	—

Point d'ébullition des solutions [176] :

p grammes de $CaAz^2O^6$ dans 100 parties d'eau.

p	10	50	98	137,5	170	202	257,5	278,5	324	375	432,5	455gr.7
T	101	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150	152°

Poids spécifiques des solutions : à 17°,5 [176] [580].

$CaAz^2O^6$ dans 100 parties de solution.	10	20	30	40	50	60
d =	1,076	1,165	1,261	1,368	1,485	1,605

Abaissement du point de congélation de l'eau : chaque centième de sel anhydre abaisse le point de congélation de 0°,277 [182]. Le pouvoir réfringent des solutions a été mesuré par Damien [579].

Les tensions de vapeurs de solutions concentrées ont été déterminées par Waddel [581].

On trouvera d'autres constantes physiques dans les Tables de Landolt et Bœrnstein.

Les dissolutions de nitrate de calcium absorbent, sous le même volume, plus d'ammoniac que l'eau pure; la différence est proportionnelle à la quantité de sel contenue dans la solution [582].

Le nitrate de calcium en solution fait double échange avec le chlorure

An. sc. Éc. Norm. (2)-**8**-46-1879. — [575] Marignac. Ann. Mines (5)-**9**-28-1856. — [576] Ordway. Am. J. Sc. (2)-**27**-14-1859. — [577] Tilden. J. Chem. Soc. **45**-266-1884. — [578] Legrand. An. Ch. Ph. (2)-**59**-425-1855. — [579] Damien. An. sc. Éc. norm. (2)-**10**-253-1881. — [580] Franz. J. prakt. Ch. (2)-**5**-274-1872. — [581] Waddell. Chem. N. **72**-201-1894. — [582] Raoult. An. Ch. Ph. (5-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

de sodium; cette réaction joue un rôle dans la formation des gisements de nitrate de soude ([585]).

Azotate basique de calcium. — A une solution saturée, froide, de nitrate de calcium, on ajoute de la chaux éteinte jusqu'à ce qu'elle ne se dissolve plus. Au bout de quelques minutes, le liquide se prend en une masse semi-solide, de composition : $CaAz^2O^6 + CaO^2H^2 + 2{,}5\,H^2O$. Ce corps perd son eau de cristallisation à 160°; il est dissocié par l'eau pure.

Chaleur de formation du sel anhydre : pour $CaAz^2O^6 + CaO^2H^2$: + 2000 cal ([584]).

Imido-sulfonate de calcium $Ca^3Az^2(SO^5)^4, 10\,H^2O$. — Ce corps se forme par action de l'hydrate de chaux sur l'imido-sulfonate d'ammoniaque et évaporation à sec ([585]). Prismes transparents, d'hydratation incertaine.

PHOSPHURE DE CALCIUM $Ca^3P^2 = 182{,}3$ (Ca : 65,99 ; P : 34,00)

Préparation. — 1° Action du phosphore sur le calcium ([586 et 19 a]). Le métal est enfermé avec du phosphore rouge dans un tube où on fait le vide; les deux corps ne sont pas en contact. En chauffant lentement le phosphore, ses vapeurs se combinent au métal avec incandescence (Moissan).

2° Réduction du phosphate tricalcique par le charbon au four électrique ([586-587]). On chauffe 310 parties du premier et 96 parties du second, dans l'arc, à 950 ampères et 45 volts (Moissan).

Formation. — La vapeur de phosphore réagit avec incandescence sur la chaux, au rouge sombre, en donnant un produit amorphe, de couleur cinabre, qui est sans doute un mélange de phosphure et de phosphate de calcium (P. Thénard) ([589-590]).

Propriétés ([586]). — Le phosphure, obtenu par les deux procédés, offre la même coloration rouge brun. Dans le premier cas, il est cristallin et partiellement fondu.

Le phosphure de calcium fond à la température de l'arc, il se dissocie lentement vers 2000°. $D_{15°} = 2{,}51$ (Moissan).

Il est inaltéré par l'hydrogène à 900°. Les halogènes l'attaquent vers 100°. Il brûle dans l'oxygène et le soufre avec incandescence. Il fixe partiellement l'azote à 1200°. Il n'est déplacé par le bore et le carbone qu'à 2000°. Les hydracides gazeux l'attaquent avec incandescence au rouge. Les oxydants en fusion réagissent violemment (Moissan).

L'eau produit une décomposition immédiate avec formation d'hydrate de chaux et d'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable ([591]).

1-270-1874. — ([585]) Müntz. An. Ch. Ph. (6)-**11**-131-1887. — ([584]) Werner. An. Ch. Ph. (6)-**27**-570-1892. — ([585]) Divers et Haga. J. Chem. Soc. **61**-943-1892. — ([586]) Moissan. C. R. **128**-787-1899. — ([587]) Renault. C. R. **128**-883-1899. — ([589]) P. Thénard. An. Ch. (3)-**14**-12-1845. — ([590]) Gattermann et Haussknecht. Ber. Chem Gesell. **23**-1174-1890. — ([591]) Dulong.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Par contre, le produit impur de la réaction de Thénard décompose l'eau en dégageant un gaz spontanément inflammable.

HYPOPHOSPHITE DE CALCIUM $Ca P^2 O^4 H^4$

Préparation. — On l'obtient par action du phosphore sur un lait de chaux ([592-595]). Prendre 4 parties de phosphore, 8 parties de chaux éteinte et 16 à 20 parties d'eau. Après contact, à chaud, jusqu'à cessation de dégagement d'hydrogène phosphoré, on filtre, on précipite par l'acide carbonique, puis, après filtration nouvelle, on évapore.

On peut encore extraire, par l'alcool à 90°, le produit de la liqueur primitive évaporée, puis précipiter par l'acétate de chaux en liqueur alcoolique ([594]).

Il prend encore naissance dans l'action de l'eau sur le phosphure de Thénard ([595]).

Propriétés. — Prismes hexagonaux, monocliniques, anhydres ([596]), inaltérés par la chaleur jusqu'à 300°, décomposés ensuite avec départ d'eau et d'hydrogène phosphoré. Le sel est soluble dans 6 parties d'eau, chaude ou froide, insoluble dans l'alcool.

Ses dissolutions précipitent par addition de sucre ([597]). La chaux en excès les décompose en formant du phosphate de chaux, avec mise en liberté d'hydrogène ([598-599]).

Applications. — L'hypophosphite de calcium est employé en thérapeutique. On l'a proposé dans le traitement de la phtisie pulmonaire, mais son efficacité est contestée ([600]).

Phosphite neutre de calcium $2 CaHPO^3 + 3 H^2O$. — Par précipitation du phosphite d'ammoniaque par le chlorure de calcium ([592]), on obtient une poudre cristalline blanche perdant une molécule d'eau à 100°, et le reste entre 200 et 300° ([601-602]). Ce sel est décomposé, à sec, par la chaleur ou par ébullition de sa dissolution.

Phosphite acide de calcium $Ca H^4 P^2 O^6, H^2O$. — Il se forme par dissolution du carbonate de chaux dans un excès d'acide phosphoreux (une molécule de carbonate de chaux pour 2 molécules d'acide phosphoreux) ([605-604 et 597]), puis évaporation dans le vide.

Croûtes cristallines, solubles dans l'eau, perdant une molécule d'eau par dessiccation. La solution, additionnée d'alcool, précipite du sel neutre.

An. Ch. Ph. (2)-**2**-141-1816. — ([592]) H. Rose. An. Ph. Ch. Pogg, **9**-26-364-1827. — ([593]) Engelhardt. Z. Chem. Ph. Math. 457-1860. — ([594]) Berlandt. Arch. der Pharm. (2)-**122**-257-1865. — ([595]) Wurtz. An. Ch. Ph. (3)-**7**-35-1843. — ([596]) Rammelsberg. Sitz. prüss. Akad. 427-1872. — ([597]) Rother. Pharm. J. Trans. (3)-**10**-286-1879. — ([598]) H. Rose. An. Ph. Ch. Pogg. **12**-297-1828. — ([599]) Short. Pharm. J. Trans. (3)-**12**-824-1881. — ([600]) Quain. J. Pharm. Ch. (3)-**38**-145-1860. — ([601]) Rammelsberg. An. Ph. Ch. Pogg. **131**-265-1867. — ([602]) Wurtz. C. R. **83**-937-1876. — ([603]) Wurtz. An. Ch. Ph. (3)-**16**-190-1846. — ([604]) Amat. An. Ch. Ph.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Pyrophosphite de calcium $CaH^2P^2O^5$. — Ce sel résulte de la déshydratation du phosphate acide entre 145 et 170° (604).

Hypophosphate neutre de calcium $CaPO^3, H^2O$. — Par précipitation de l'hypophosphate de soude par le chlorure de calcium, on obtient un précipité gélatineux, se condensant rapidement sans cristalliser, complètement insoluble dans l'eau, soluble dans les acides chlorhydrique et hypophosphorique. Il devient anhydre à 200° avec oxydation partielle (605).

Hypophosphate acide de calcium $CaH^2P^2O^6, 6H^2O$. — Il se forme par évaporation à froid d'une solution de sel neutre dans l'acide hypophosphorique.

Cristaux monocliniques, perdant aisément 4 molécules d'eau à froid et les deux dernières à 150°, avec décomposition partielle. Une partie de sel se dissout dans 60 parties d'eau (Salzer (603)).

ORTHOPHOSPHATE MONOCALCIQUE $CaH^4P^2O^8, H^2O = 252,16$

ou *phosphate acide de chaux* (Ca : 15,90 ; H : 2,40 ; P : 24,59 ; O : 57,10)

État naturel. — Le phosphate monocalcique a été signalé dans une roche phosphatée de Bougie (Algérie) (Malbot) (606).

Préparation. — 1° Action des acides minéraux sur le phosphate bi ou tricalcique.

La liqueur est évaporée à consistance sirupeuse, puis abandonnée sur l'acide sulfurique concentré. Les cristaux sont débarrassés de leur eau-mère par lavage à l'alcool et à l'éther (607).

On peut isoler immédiatement, dans la liqueur acide, le phosphate monocalcique pur, mais anhydre, par addition d'alcool.

2° Dissoudre à froid du carbonate de chaux dans une solution d'acide phosphorique en excès, puis évaporer dans le vide sec (Joly) (609).

Propriétés. — Sel cristallisé en lames nacrées orthorhombiques (610), hygroscopique lorsqu'il est souillé d'acide phosphorique (611 et 617), inaltérable à l'air lorsqu'il est pur (609). Il perd son eau de cristallisation à 100° et se décompose à 200° en pyrophosphate et acide métaphosphorique. $D_{4°} = 2,02$ (89).

Action de l'eau. — Le phosphate monocalcique est soluble dans l'eau (1/200). Cette dissolution est accompagnée d'une décomposition (612) : il se forme, lorsque la quantité d'eau est faible, un précipité cristallin de phosphate bicalcique hydraté et la liqueur renferme de l'acide phosphorique libre (609).

(6)-**24**-511-1891. — (603) Salzer. An. Ch. Pharm. Liebig **194**-36-1878 ; **232**-114-1886. — (606) H. et A. Malbot. An. Ch. Ph. (7)-**7**-436-1896. — (607) Stoklasa. Landw. Vers. Stat. **38**-197. — (608) Prunier et Jouve. J. Pharm. Ch. (6)-**10**-529-1899. — (609) Joly. C. R. **97**-1480-1885. — (610) Haushofer. Z. Kryst. **7**-265-1883. — (611) Birnbaum. Ber. Chem. Gesell. **6**-898-1873. — (612) Erlenmeyer. Ber. Chem. Gesell. **9**-1859-1876. — (613) Viard. C. R. **127**-178-1898. — (614) Reynoso. C. R. **34**-795-1852. — (615) Erlenmeyer. N. Jahresb. Pharm. **7**-225-1857. — (616) Sidot. J. Pharm. Ch. (4)-**27**-274-1878. — (617) Pointet. B. Soc. Ch. (3)-**5**-254-

[H. COPAUX.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

A 100°, la transformation par l'eau se fait avec précipitation de phosphate bicalcique anhydre : le rapport de l'acide total à l'acide combiné croît avec la quantité de sel primitif contenu dans une même quantité d'eau et tend rapidement vers une limite comme le montre le tableau suivant :

P, poids de sel réagissant sur 100 gr d'eau.
R, rapport de l'acide phosphorique total à l'acide combiné.
Ca O, poids en milligrammes de ce corps, contenu dans 1 gr de liqueur filtrée.
P^2O^5, de même.

P	R	Ca O	P^2O^5 (615)
1	1,19	1,63	4.91
2	1,43	2,40	8,67
5	1,74	4,40	19,34
10	2.02	6,96	35,60
50	2,34	22,90	136,16
100	2,34	37,50	222,30

A 280°, la décomposition par l'eau donne naissance à du phosphate tricalcique et à de l'acide phosphorique (614).

L'action des liqueurs alcalines et salines à froid est identique à celle de l'eau. Chaleur de formation : pour $2PO^4H^3 + CaO_{diss}$: + 29 600c (128).

Applications. — Le phosphate monocalcique fondu (et décomposé) constitue un verre transparent, limpide, se laissant travailler comme le verre ordinaire. D = 2,6 (616).

— $CaH^4P^2O^8.CaCl^2.2H^2O$ et $(CaH^4P^2O^8)^7.CaCl^2.14H^2O$. — Dans la préparation du phosphate monocalcique par l'acide chlorhydrique et le phosphate tricalcique, le sel retient facilement du chlorure de calcium et donne ces deux combinaisons cristallisées, qui ont été décrites par Erlenmeyer.

ORTHOPHOSPHATE BICALCIQUE $CaHPO^4 2H^2O = 172,15$

(Ca : 23,30 ; H : 2,93 ; P : 18,01 ; O : 55,76)

État naturel. — Ce corps constitue la brushite (Wœhler). Il existe dans le bois de teck (618-619).

Préparation. — 1° Précipitation du phosphate neutre de sodium par le chlorure de calcium, en liqueur acide. On mélange une liqueur saturée froide de phosphate de soude, avec une solution de chlorure de calcium en quantité calculée, puis de l'acide chlorhydrique fumant. Dans le milieu très acide, l'addition de quelques gouttes d'acétate de potasse amène la cristallisation du phosphate bicalcique (620) (643). On peut encore opérer par diffusion lente des deux solutions l'une dans l'autre (621-622).

La formation par double décomposition s'accomplit en deux temps. Il

1891. — (618) Abel. J. Chem. Soc. **15**-91-1862. — (619) Woehler. An. Chem. Pharm. Liebig **51**-437-1844. — (620) Causse. B. Soc. Ch. (3)-**5**-298-1891. — (621) Drevermann. An. Ch. Pharm. Liebig **87**-120-1853. — (622) Vohl. An. Ch. Pharm. Liebig **88**-114-1853. — (623) Joly

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

se fait d'abord un phosphate tricalcique gélatineux et une liqueur acide au méthylorange, puis, par réaction entre le corps solide et le contenu de la liqueur, le phosphate tricalcique se change en phosphate bicalcique cristallisé, d'autant plus rapidement que les liqueurs sont plus concentrées. La transformation n'est d'ailleurs complète en pratique que si l'on augmente l'acidité du milieu (Joly et Sorel) [623] [644].

2° Digestion prolongée du carbonate de chaux avec l'acide phosphorique [624-625].

3° Action des acides sur le phosphate tricalcique [626 à 628]. A 1000 gr de cendres d'os, on ajoute 1454 gr d'acide chlorhydrique (d = 1,17), puis de l'eau pour redissoudre le précipité, et enfin 442 gr d'ammoniaque (d = 0,92). Le sel précipite en feuillets hexagonaux (Barillé) [629].

Cependant, selon Kolb, l'action de l'acide orthophosphorique sur le phosphate tricalcique donne du phosphate monocalcique et non pas du phosphate bicalcique, même s'il y a excès de phosphate tricalcique [630].

4° Action de l'eau ou de l'acide acétique cristallisable, mélangé d'acétate de potasse, sur le phosphate monocalcique (Causse) [620].

5° Action du phosphate monocalcique sur le phosphate tricalcique [631].

$$Ca\,H^4\,P^2\,O^8 + Ca^3\,P^2\,O^8 = 4\,Ca\,H\,P\,O^4$$

Composition. — Le phosphate bicalcique préparé à froid et cristallisé est un bihydrate [632]; cependant, un hydrate à 2,5 H^2O a été indiqué par Dusart et Pelouze [633] et la teneur en eau n'est pas rigoureusement constante [634-635 et 628]. Obtenu à 100°, il est anhydre (Debray) [624].

Propriétés. — Cristaux orthorhombiques [636], perdant lentement leur eau à 100°, incomplètement déshydratés à 150°, transformés au rouge en pyrophosphate.

Action de l'eau [642]. — Le phosphate bicalcique se dissout un peu dans l'eau (1/600) [620], et se décompose. La décomposition au contact de l'eau, contestée par Schlœsing [637], est indiquée, cependant, par les remarques suivantes (Rindell) [638] :

1° La concentration de la solution croît avec le temps et la masse de sel mise en contact avec un volume déterminé d'eau.

2° Le rapport de l'acide à la base, d'abord très peu différent de l'unité, croît avec la concentration.

Le sel en cristaux, projeté dans l'eau bouillante, devient opaque et la liqueur, acide au tournesol, neutre au méthylorange, contient du phosphate monocalcique. Le sel déposé est du phosphate tricalcique amorphe.

et Sorel. C. R. **118**-738-1894. — [624] Debray. An. Ch. Ph. (3)-**61**-424-1861. — [625] Rittiausen. Landw. Vers. Stat. **20**-401. — [626] Percy. Ph. Mag. (3)-**26**-194-1845. — [627] Reichardt. Ar. der Pharm. (3)-**2**-256-1873. — [628] Vorbringer. Z. anal. Ch. **9**-457-1870. — [629] Barillé. Rép. de Pharm. 536-1897. — [630] Kolb. C. R. **78**-825-1874. — [631] Piccard. Z. Chem. **2**-545. — [632] Millot. B. Soc. Ch. **33**-195-1880. — [633] Dusart. et Pelouze. C. R. **66**-1527-1868. — [634] Baer. An. Ph. Ch. Pogg. **75**-152-1848. — [635] Skey. Ch. N. **22**-36-1870. — [636] Stein. An. Ch. Pharm. Liebig **187**-89-1877. — [637] Schlœsing. C. R. **131**-211-1900. — [638] Rindell. C. R. **134**-112-1902. — [639] Causse. B. Soc. Ch. (3)-**7**-165-1892. —

[H. COPAUX.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

En maintenant l'ébullition, une seconde réaction s'accomplit entre la liqueur et le sel précipité; il apparaît des cristaux microscopiques qui semblent constituer un phosphate intermédiaire bi et tricalcique ([623]) :

$$4\,Ca^2H^2P^2O^8 + Ca^3P^2O^8 + 2\,H^2O.$$

Le phosphate bicalcique est soluble dans l'acide phosphorique avec formation de phosphate monocalcique. La solubilité est d'autant plus grande que la solution contient moins d'acide phosphorique libre ([639]).

Ce sel est également soluble dans les acides chlorhydrique, nitrique, acétique et sulfureux. Il se dissout mieux dans les liqueurs salines que dans l'eau ([640]).

1 litre d'eau contenant	$2^{gr},2$	de SO^4Am^2	dissout	$70^{gr},2$	de phosphate bicalcique.
1 —	2^{gr},	de NaCl	—	$66^{gr},3$	—
1 —	3^{gr},	de AzO^3Na	—	$78^{gr},9$	—

Le citrate d'ammoniaque dissout le phosphate bicalcique, soit par formation de sel double ([641]), soit par décomposition ([642]).

Chaleur de formation : pour $2\,PO^4H^3 + 2\,CaO_{diss}$: $+ 49\,000^{cal}$ à $58\,000^{cal}$ selon l'état du précipité ([128]).

ORTHOPHOSPHATE TRICALCIQUE $Ca^3P^2O^8 = 310,5$ (Ca : 38,77 ; P : 19,98 ; O : 41,25)

État naturel. — Le phosphate tricalcique existe à l'état minéral sous la forme de fluophosphate (apatite). Il constitue la majeure partie de la matière des dents et des os; la cendre d'os contient 83 à 85 pour 100 de phosphate tricalcique ([643a,644a]). Pour l'origine des variétés de phosphate naturel, consulter l'ouvrage de Sorel ([454a]).

Préparation. — 1° Saturation de l'acide phosphorique par l'eau de chaux jusqu'à alcalinité du liquide. Le précipité obtenu est pulvérulent ([645]).

2° Précipitation du chlorure de calcium par le phosphate trisodique ou par un phosphate alcalin en liqueur ammoniacale ([651]).

3° Le phosphate tricalcique résulte de la déphosphoration du fer par le procédé Thomas ([646]).

Propriétés. — Précipité gélatineux ([652]), blanc, pulvérulent après dessiccation, renfermant de l'eau en quantité variable : 1 ([645]), 2 ([647]), 5 ou 5,5 ([648]) H^2O. Cette eau s'élimine peu à peu à froid, rapidement à 100°.

Action de l'eau. — Le phosphate tricalcique est décomposé par l'eau qui devient acide à son contact (Warington) ([647]).

Une partie de sel fraîchement précipité se dissout dans	12 500	parties d'eau.			
Une —	calciné	—	—	30 000	—

([640]) Liebig. An. Ch. Pharm. Liebig **106**-185-1858. — ([641]) Herzfeld et Feuerlein. Z. anal. Ch. **20**-191-1881. — ([642]) Grupe et Tollens. Ber. Chem. Gesell. **13**-1267-1880 ; Ber. **14**-754-1881. — ([642 a]) Delattre. B. Soc. Ch. (2)-**35**-358-1881. — ([643]) Bœdeker. An. Liebig **69**-206-1849. — ([643 a]) Aeby. J. prakt. Ch. **5**-308-1872 ; **6**-169-1873. — ([644]) Joly. C. R. **103**-1129-1197-1886. — ([644 a]) Widel. J. prakt. Ch. **9**-113-1874. — ([645]) Schlœsing. C. R. **131**-149-1900. — ([646]) Thomas. Chem. Centr. Bl. 671-1881. — ([647]) Warington. J. Chem. Soc. **19**-296-1865.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

La solubilité peut varier de 1/9900 à 1/28000 selon l'état physique du corps [647]. Il est plus soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique que dans l'eau pure (Schlœsing) [645].

Une partie de sel se dissout dans 1789 parties d'eau saturée d'acide carbonique [647, 649-650]. Il se dissout également dans l'acide phosphorique, un peu mieux que le phosphate bicalcique et avec formation de phosphate monocalcique. La solubilité est d'autant plus grande que la liqueur contient moins d'acide phosphorique libre. Dès que la solution renferme 35 pour 100 d'acide, elle laisse déposer du phosphate monocalcique, insoluble dans les liqueurs concentrées en acide (Causse) [630].

Action de l'acide sulfureux. — Tandis que la dissolution sulfureuse du phosphate monocalcique abandonne par évaporation le sel primitif inaltéré, le phosphate tricalcique fixe l'acide sulfureux. Avec le sel fraîchement précipité, on peut obtenir une solution sulfureuse ayant une densité de 1,5 à 9°. Lorsqu'on chauffe, une partie de l'acide sulfureux se dégage et il se dépose des cristaux hexagonaux microscopiques de formule,

$$Ca^3\,S\,O^2\,P^2\,O^8, 2\,H^2\,O.$$

Cette combinaison est très stable; elle perd 0,6 pour 100 d'eau à 150° et pas d'acide sulfureux. Elle est décomposée à la longue par l'eau bouillante (Gerland) [653]. Ce corps a été considéré aussi comme un mélange de phosphate bicalcique et de sulfite de calcium (Rotondi) [654].

Action des acides minéraux [655-656]. — Les acides minéraux s'emparent d'une partie de la base. Si le phosphate tricalcique est en excès, on obtient du phosphate bicalcique (Armsby) [657]. Par contre, Kolb suppose une formation préalable d'acide phosphorique libre, puis une réaction secondaire de cet acide sur le sel tricalcique, avec formation unique de sel monocalcique [630].

Quand l'acide minéral employé est en excès suffisant, la mise en liberté d'acide phosphorique est totale.

Solubilité dans les liqueurs salines [658 et 647]. — Le phosphate tricalcique se dissout mieux dans les liqueurs salines que dans l'eau.

1 litre d'eau froide, contenant			2 gr Na Cl	dissout	45,7 mgr.	$Ca^3\,P^2\,O^8$
1	—	—	3 gr Na Az O^3	—	33	—
1	—	—	10 gr Az H^4 Cl	—	50	—
1	—	—	100 gr Az H^4 Cl	—	231	—
1	—	—	2gr,3 $(Az\,H^4)^2\,S\,O^4$	—	76,7	—

Coefficients de solubilité du phosphate tricalcique dans les sels ammoniacaux des acides suivants, pour 100 parties d'acide en poids :

Cl H	Az O^3 H	$SO^4\,H^2$	Acide acétique	Acide tartrique	Acide citrique	Acide malique [659]
0,650	0,309	1,050	0,255	4,59	7	1,1

— [648] Ludwig. Ar. der Pharm. (2)-**69**-286-1852. — [649] Joffre. B. Soc. Ch. (3)-**19**-372-1898. — [650] Liebig. An. Ch. Pharm. Liebig **108**-196-1858. — [651] Cornelis. J. Pharm. Ch. (5)-**13**-29-1886. — [652] Berthelot. C. R. **103**-911-1886. — [653] Gerland. J. prakt. Ch. (2)-**4**-97-1871 ; Chem. N. (1)-**20**-268-1869. — [654] Rotondi. Ber. Chem. Gesell. **15**-1441-1882. — [655] Davies. Ch. N. **64**-287-1891. — [656] Bischof. Schweig. **67**-59-1833. — [657] Armsby. J. prakt. Ch. **13**-333-1876. — [658] Liebig. An. Ch. Pharm. Liebig **106**-185-1858. — [659] Terreil. B. Soc.

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le phosphate tricalcique est plus soluble dans les liqueurs de sucrate de chaux que dans l'eau ([660]).

Action de divers réactifs. — Le charbon réduit le phosphate de chaux à la température de l'arc, en le transformant en phosphure ([586]) dissociable à plus haute température. A 1200°, l'action est nulle. Cependant, en présence de silice, une partie de la chaux se convertit en silicate, tandis que l'acide phosphorique correspondant se volatilise et se réduit ([661]).

Le chlore, en présence de charbon, réagit au rouge sur le phosphate tricalcique. Il se fait du tri ou du pentachlorure de phosphore. De même, l'oxyde de carbone réduit au rouge un mélange de phosphate et de silice ([662]).

A basse température, ces réactions s'arrêtent. Mais si l'on fait passer à la fois du chlore et de l'oxyde de carbone sur un mélange de charbon et de phosphate tricalcique, le phosphate est transformé intégralement, à partir de 180°, et mieux à 350°, en oxychlorure de phosphore :

$$Ca^3P^2O^8 + 2CO + 2Cl^2 = CaP^2O^6 + 2CO^2 + 2CaCl^2 \ ([665])$$

$$CaP^2O^6 + 4CO + 4Cl^2 = 2POCl^3 + 4CO^2 + CaCl^2.$$

Les métaux alcalins transforment au rouge le phosphate tricalcique en phosphure.

Chaleur de formation : pour $2PO^4H^3_{diss} + 3CaO_{diss}$: 58 400° ([128]).

Applications. — Le phosphate tricalcique pulvérisé est un engrais lent, mais des plus efficaces.

Afin de hâter son assimilation, on le traite généralement par l'acide sulfurique qui le transforme en un mélange de sulfate de chaux et de phosphate monocalcique, mélange désigné sous le nom de superphosphate. La fabrication des superphosphates fait l'objet d'un article spécial.

Combinaisons du phosphate tricalcique avec les sels haloïdes de calcium ([17]). — Le type naturel de ces combinaisons halogénées du phosphate tricalcique est l'*apatite*.

L'apatite cristallise dans le système hexagonal; elle renferme ordinairement du chlore et du fluor, selon la formule $Ca^5P^3O^{12}(F, Cl)$. On rencontre pourtant des apatites fluorées, exemptes de chlore.

La *phosphorite* du Quercy et du Nassau, recherchée pour l'agriculture, est une apatite compacte et concrétionnée.

Fluophosphate de calcium ou **apatite fluorée** $(Ca^5P^2O^8)^3.CaF^2$. — **Préparation** ([670]). — 1° Fusion d'une partie de phosphate tricalcique avec trois parties de fluorure de potassium et un grand excès de chlorure de potassium, puis lessivage.

Ch. (2)-**35**-548-1881. — ([660]) Bobierre. C. R. **32**-859-1851. — ([661]) Berthier. An. Ch. Ph. (2)-**33**-179-1826. — ([662]) Schlœsing. C. R. **59**-384-1864. — ([665]) Riban. C. R. **95**-1160-1882. — ([664]) Schwartz. Z. anorg. Ch. **9**-249-1895. — ([665]) Fleitmann et Henneberg. An. Ch. Pharm. Liebig **65**-331-1848. — ([666]) Jensch. Ber. Chem. Gesell. **19**-3095-1886. — ([667]) Otto. Chem. Zeit **11**-255-1887. — ([668]) Ouvrard. C. R. **106**-1599-1888; An. Ch. Ph. (6)-**16**-294-1889. — ([669]) Grandeau. An. Ch. Ph. (6)-**8**-201-1886. — ([670]) Ditte. An. Ch. Ph. (6)-**8**-511-1886. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

2° Fusion d'un mélange d'anhydride phosphorique et de fluorure de calcium avec un excès de chlorure de potassium, puis lessivage.

$$6\,P^2O^5 + 10\,CaF^2 = (Ca^3P^2O^8)^3.CaF^2 + 6\,POF^3.$$

Propriétés — Cristaux transparents, très brillants, solubles à froid dans l'acide nitrique dilué. L'eau pure dissout $0^{gr},002$ d'apatite fluorée par litre et l'eau saturée d'acide carbonique $0^{gr},014$ par litre (649).

Chlorophosphate de calcium ou **apatite chlorée** $(Ca^3P^2O^8)^3.CaCl^2$. — **Préparation.** — 1° Action des vapeurs de chlorure de phosphore sur la chaux au rouge (Daubrée) (672).

2° Double décomposition entre le chlorure de calcium et les phosphates alcalins fondus (Briegleb) (673).

3° Action du chlorure de sodium sur le phosphate de calcium à température élevée (670) (674) (Forchhammer).

4° Action d'une solution de chlorure de calcium sur le phosphate tricalcique, à 250° en tube scellé (Debray) (675).

Propriétés. — Poudre cristalline ténue, composée de prismes hexagonaux réguliers.

Chlorophosphate de calcium ou **Wagnérite chlorée** $Ca^3P^2O^8.CaCl^2$. — Ce composé se forme par fusion du phosphate de calcium avec un excès de chlorure de calcium.

Après lavages, on obtient des petits prismes rhomboïdaux droits ($D = 3,05$) (Deville et Caron) (676).

Apatite artificielle (fluochlorée). — S'obtient par l'action du phosphate de calcium sur un mélange de fluorure et chlorure de calcium, en présence d'un peu de chlorhydrate d'ammoniaque au rouge vif. Après reprise par l'eau, on isole des prismes hexagonaux réguliers, avec les faces d'un isosceloèdre, semblables à ceux de l'apatite naturelle (676).

Bromophosphate de calcium ou **apatite bromée** $(Ca^3P^2O^8)^3, CaBr^2$. — Prismes hexagonaux brillants obtenus par fusion du phosphate tricalcique et du bromure de sodium, puis lessivage (670).

Bromophosphates de calcium ou **Wagnérite bromée** $Ca^3P^2O^8.CaBr^2$. — Aiguilles longues et brillantes, obtenues par fusion du phosphate et du bromure de calcium (Ditte) (670).

Pyrophosphate neutre de calcium $Ca^2P^2O^7, H^2O$ ou $1,5\,H^2O$. — **Préparation.** — 1° Saturation de l'acide pyrophosphorique par l'eau de chaux. 2° Précipitation du chlorure de calcium par les pyrophosphates alcalins (654) (677).

Propriétés. — Ce sel, séché à 100°, retient $1,5\,H^2O$; à 110°,

(671) Lasne. B. Soc. Ch. (3)-**27**-131-1902. — (672) Daubrée. C. R. **32**-625-1851. — (673) Briegleb. An. Ch. Pharm. Liebig **97**-95-1856. — (674) Forchhammer. An. Ch. Pharm. Liebig **90**-77-1854. — (675) Debray. An. Ch. Ph. (3)-**61**-427-1861. — (676) Deville et Caron. An. Ch. Ph. (3)-**67**-445-1863. — (677) H. Rose. An. Ph. Ch. Pogg. **76**-16-1849. — (678) Schwarzenberg.

[*H. COPAUX*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

H^2O ([678]). Il est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et, notamment, dans l'eau saturée de gaz sulfureux; ces dissolutions perdent, par la chaleur, le gaz sulfureux qu'elles contiennent et déposent à nouveau le pyrophosphate. A 280°, l'eau le transforme en acide phosphorique et phosphate tricalcique ([614]).

Pyrophosphate acide $CaH^2P^2O^7, 2H^2O$. — Sel cristallisable et soluble dans l'eau, résultant de l'action de l'acide oxalique sur le précédent ([679]).

Monométaphosphate calcique CaP^2O^6. — Lorsqu'on chauffe à 516° le phosphate monocalcique, on obtient une poudre blanche anhydre, insoluble dans l'eau, décomposable par l'acide sulfurique et à laquelle on attribue la formule ci-dessus ([680]).

Bimétaphosphate calcique $Ca^2P^4O^{12}. 4H^2O$. — Par action d'un métaphosphate alcalin sur le chlorure de calcium en excès, on obtient un précipité cristallin, insoluble dans l'eau, inattaquable par les acides chlorhydrique et nitrique concentrés, décomposé à chaud par l'acide sulfurique concentré ([681]).

Il ne perd pas d'eau à 100°, mais il devient anhydre par calcination.

Hexamétaphosphate de calcium. — Il se forme par précipitation d'un sel de calcium par l'hexamétaphosphate de soude. Corps amorphe transformé en pyrophosphate par l'eau chaude (Lüdert) ([683]).

— $3CaO.2P^2O^5$. — Poudre cristalline, insoluble dans les acides, préparée par fusion du chlorure de calcium avec le tétraphosphate sodique ([665]). Ce corps se rencontre dans les scories du procédé Thomas ([666-667]).

— $5CaO.3P^2O^5$. — Masse amorphe, obtenue en précipitant le chlorure de calcium par le phosphate de soude correspondant (Schwartz) ([664]).

ARSÉNIURE DE CALCIUM $Ca^3As^2 = 270,5$ (Ca : 44,51 ; As : 55,49)

Préparation ([684]). — 1° Réduction de l'arséniate de calcium par le charbon au four électrique. Chauffer deux ou trois minutes avec 950 ampères sous 45 volts (Lebeau).

2° Action directe de l'arsenic en vapeurs sur le calcium (Moissan).

Formation. — Action du calcium sur l'hydrogène arsénié liquéfié. Il se forme une combinaison dissociable d'arséniure de calcium et d'hydrogène arsénié ([684]).

Propriétés physiques. — L'arséniure de calcium, préparé au four électrique, est un corps fondu, cristallin, de couleur brune $D_{15°} = 2,5$.

An. Ph. Chem. Liebig **65**-145-1848. — ([679]) Pahl. Ber. Ch. Gesell. **7**-478-1874. — ([680]) Maddrell. An. Ch. Pharm. Liebig **61**-61-1847. — ([681]) Fleitmann. An. Ph. Ch. Pogg. **78**-255-558-1849. — ([682]) Lindbom. Ber. Ch. Pharm. **8**-122-1875. — ([683]) Lüdert. Z. anorg. Ch. **5**-15-1895. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Sa dureté est intermédiaire entre celles de la calcite et du verre (Lebeau).

Propriétés chimiques. — Il est irréductible par l'hydrogène. Les halogènes l'attaquent facilement; il se combine énergiquement à l'oxygène et au soufre, lorsqu'il a été chauffé.

Le carbone le transforme en carbure, à la température de l'arc. Les chlorures de mercure, le fluorure de plomb font double échange avec lui.

L'eau le décompose à froid avec formation d'hydrate de chaux et d'hydrogène arsénié (Lebeau) (684).

Orthoarsénite de calcium $Ca^3 As^2 O^6$. — Il se prépare par précipitation du chlorure de calcium étendu par l'orthoarsénite de potassium (686).

Poudre blanche amorphe, difficilement soluble dans l'eau, soluble dans les acides, décomposée au rouge avec départ d'arsenic.

Pyroarsénite de calcium $Ca^2 As^2 O^5$. — Poudre blanche, anhydre à 105°, obtenue par précipitation d'une solution d'acide arsénieux par l'eau de chaux en excès, puis abandon pendant quelques jours (686-688-689).

Métarsénite de calcium $Ca As^2 O^4$. — Poudre blanche amorphe, anhydre à 100°, obtenue par précipitation du chlorure de calcium par l'arsénite d'ammoniaque, en liqueur ammoniacale (Stavenhagen) (686).

ORTHOARSÉNIATE BICALCIQUE $Ca^2 H^2 As^2 O^8 . 4 H^2 O$

État naturel. — La *pharmacolite*, monoclinique, et l'*haidingerite*, orthorhombique, sont les formes naturelles de l'arséniate de chaux.

Un arséniate monoclinique, répondant à la formule $Ca^2 As^2 O^9 H^4 . 7 H^2 O$, a été décrit par Frenzel (690) sous le nom de *wapplerite*.

Préparation. — 1° Précipitation du chlorure de calcium par l'arséniate bisodique (685, 691).

Quand on opère par diffusion lente, le sel obtenu est cristallisé (692).

2° Digestion du carbonate de chaux avec une solution d'acide arsénique.

Composition et propriétés. — Le sel cristallisé, obtenu par diffusion lente, correspond à la pharmacolite naturelle : $Ca^2 H^2 As^2 O^8 . 5 H^2 O$. Mais le sel précipité peut contenir seulement 2 molécules d'eau (691). Quand on opère selon la seconde méthode et à froid, on obtient des cristaux mamelonnés, identiques à ceux de l'haidingerite : $Ca^2 H^2 As^2 O^8 . 3 H^2 O$.

A 70°, le sel renferme 2 molécules d'eau; à 100°, il est anhydre (675).

Ces corps cristallisés peuvent être également reproduits en saturant imparfaitement une solution acide d'arséniate de calcium (675).

L'arséniate de calcium sec perd son eau à 160° et se transforme à 240° en pyroarséniate (Salkowski) (691).

(684) Lebeau. An. Ch. (7)-**25**-470-1902. — (685) Kotschoubey. J. pr. Ch. **49**-189-1850. — (686) Stavenhagen. J. pr. Ch. **51**-1-1895. — (687) Kühn. Ar. der Pharm (2)-**68**-267-1851. — (688) Simon. An. Ph. Ch. Pogg. **40**-417-1837. — (689) Stein. An. Ch. Pharm. Liebig **74**-218-1850. — (690) Frenzel. Jahresb. f. Mineral. 315-1875. — (691) Salkowski. J. prakt. Ch. **104**-155-1868. —

[H. COPAUX.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ARSÉNIATE TRICALCIQUE $Ca^3As^2O^8 = 398,5$ (Ca : 30,20; As : 57.66; O : 32.15)

Préparation.—1° Saturation de l'acide arsénique par l'eau de chaux ([695]).

2° Précipitation du chlorure de calcium par un arséniate alcalin en liqueur ammoniacale ([685]).

Propriétés. — Corps amorphe, d'hydratation variable.

Chaleur de formation des arséniates :

$2AsO^4H^5_{diss} + CaO_{diss}$: $+29\,000$ cal.
$2AsO^4H^5_{diss} + 2CaO_{diss}$: $+54\,000$ cal.
$2AsO^4H^5_{diss} + 3CaO_{diss}$: $+59\,000$ cal. ([695]).

Combinaisons de l'orthoarséniate tricalcique avec les sels haloïdes de calcium $(Ca^3As^2O^8)^3.CaX^2$. — Ces combinaisons, entièrement analogues à celles du phosphate, ont été obtenues par les mêmes auteurs, suivant les mêmes procédés (Debray) ([675]), (Ditte) ([670]).

Pyroarséniate de calcium $Ca^2As^2O^7$. — Il se forme par addition de carbonate de chaux précipité à du métarséniate de potassium fondu à basse température. Par refroidissement lent, on a des lamelles orthorhombiques, transformées à la longue par l'eau froide en arséniate bicalcique ([694]).

Sulfoarsénites de calcium $CaS.As^2S^3.11H^2O$ ([697]). — Prismes soyeux et jaunâtres, obtenus par évaporation dans le vide d'une solution de sulfure d'arsenic dans le sulfhydrate de calcium.

— $CaS.4As^2S^3.10H^2O$ ([697]). — Corps amorphe, résultant de l'action de l'eau froide sur le précédent.

— $CaS.9As^2S^3.10H^2O$ ([697]). — Il s'obtient par l'action de l'eau bouillante sur le premier sel.

— $7CaS.As^2S^3.25H^2O$ ([697-698]). — Prismes tétragonaux blancs, stables à l'air, peu solubles, résultant de l'évaporation dans le vide d'une solution renfermant trois molécules de sulfure de calcium pour une de sulfure d'arsenic.

Antimoniure de calcium. — Le calcium s'unit à l'antimoine en donnant un composé fondu. Ce corps est décomposable par l'eau et les acides étendus avec dépôt d'une poudre noire insoluble, sans dégagement d'hydrogène antimonié (Moissan) ([699]).

Un alliage d'antimoine et de calcium à 7,6 pour 100 de calcium, dégageant avec l'eau de l'hydrogène très riche en antimoine, a été préparé par Caron, en réduisant le chlorure de calcium par un alliage d'antimoine et sodium ([21]). Lebeau a préparé l'antimoniure de calcium au four électrique.

([692]) Dufet. C. R. **106**-1258-1888. — ([695]) Blarez. C. R. **103**-659-1886. — ([694]) Lefèvre. An. Ch. Ph. (6)-**27**-5-1892. — ([695]) Bloxam. Ch. N. **54**-168-193-1886. — ([696]) Field. J. Chem. Soc. **11**-6-1859. — ([697]) Nilson. J. prakt. Ch. (2)-**14**-54-1876. — ([698]) Krüss. An. Ch. Pharm. Liebig **225**-35-1884. — ([699]) Moissan. C. R. **127**-584-1898. — ([700]) Hefter. An. Ph. Ch. Pogg. **86**-418-1852. — ([701]) Senderens. B. Soc. Ch. (3)-**21**-56-1899. — ([702]) Pouget. C. R.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Antimoniate de calcium $CaSb^2O^6, 6H^2O$. — Corps blanc, amorphe, résultant de la précipitation du chlorure de calcium par un antimoniate alcalin ([700]) ou de l'acétate de calcium par l'acide antimonique (Senderens) ([701]).

Pyrosulfoantimonite de calcium $Ca^2Sb^2S^5, 15H^2O$. — On l'obtient par dissolution du sulfure d'antimoine dans le sulfhydrate de calcium. En évaporant dans le vide, on a de beaux cristaux incolores, tricliniques, solubles sans décomposition (Pouget) ([702]).

Vanadates de calcium. $CaVa^2O^6.4H^2O$. — Cristaux blanc jaunâtre, provenant de l'évaporation d'un mélange de vanadate alcalin et de chlorure de calcium ([703-704]). Ce corps perd toute son eau à 180°.

— $CaVa^4O^{11}.6H^2O$ ([704]). — Il se forme par réaction du bivanadate de potassium sur le chlorure de calcium à équivalents égaux et en liqueurs concentrées. Croûtes cristallines rouges.

— $CaVa^6O^{16}, 12H^2O$ ([670]). — On l'obtient par double échange entre le vanadate d'ammoniaque et le nitrate de calcium en solution nitrique. Cristaux rouges à reflets dorés, très solubles dans l'eau.

— $Ca^2Va^2O^7, 2,5H^2O$ (à 100°) ([705]). — Poudre blanche, amorphe, précipitée par addition de sel tétrabasique de soude au chlorure de calcium.

— $Ca^2Va^2O^7, 2H^2O$ ([670]). — Il se produit par précipitation du chlorure de calcium en excès par le vanadate d'ammoniaque en liqueur ammoniacale. Le précipité se condense en mamelons d'aiguilles incolores, très solubles dans les acides étendus, déshydratées par la chaleur.

— $Ca^3Va^8O^{23}, 15H^2O$ ([704]). — Sel rouge cristallisé obtenu par action du bivanadate de potassium sur le chlorure de calcium, en solution fortement acétique, puis concentration.

— $Ca^3Va^{16}O^{43}, 26H^2O$ ([704]). — On le prépare en évaporant un mélange de bivanadate de potassium et de chlorure de calcium en liqueur acétique. Cristaux rouges, brillants, perdant aisément de l'eau.

Combinaisons du vanadate tricalcique avec les sels haloïdes de calcium $(Ca^3Va^2O^8)^3.CaF^2$ ([670]). — Il s'obtient par fusion d'un équivalent d'acide vanadique avec trois équivalents de chaux, en présence d'un grand excès de chlorure de potassium et très peu de fluorure de calcium.

— $(Ca^3Va^2O^8)^3.CaBr^2$ ([670]). — Il se prépare par fusion de l'acide vanadique avec un mélange de 10 parties de bromure de sodium et une partie de bromure de calcium, refroidissement, puis lavage. Beaux prismes hexagonaux, incolores.

— $Ca^3Va^2O^8.CaBr^2$ ou wagnérite bromovanadiée ([670]). — On chauffe de l'acide vanadique avec un grand excès de bromure de calcium pur. Paillettes blanches et brillantes.

126-1792-1898. — ([703]) Berzélius. An. Ph. Ch. Pogg. **22**-1-1831. — ([704]) Manasse, An. Ch. Pharm. Liebig **240**-25-1887. — ([705]) Roscoe. J. Chem. Soc. **24**-29-1871. —

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

— $(Ca^5Va^2O^8)^5.CaI^2$ ([670]). — On fond une petite quantité d'acide vanadique avec un mélange à parties égales d'iodures de calcium et de sodium.

Pervanadate de calcium $CaVa^2O^8$. — Précipité jaune, microcristallin, obtenu par un mélange de vanadate d'ammoniaque, de chlorure de calcium, d'eau oxygénée et d'alcool ([706]).

Niobates de calcium $CaONb^2O^5$. — Il se forme par fusion de 7 parties d'acide niobique avec 2 parties de fluorure de calcium et un grand excès de chlorure de potassium. Longues aiguilles minces Joly ([707]).

— $2CaO.Nb^2O^5$. — Cristaux prismatiques orthorhombiques obtenus par action de l'acide niobique sur un grand excès de chlorure de calcium ([707]).

BORURE DE CALCIUM $CaBo^6 = 106,1$ ([708]) (Ca : 37,79 ; Bo : 62,20)

Préparation ([708]). — 1° Réduction de la chaux par le bore au four électrique. On chauffe 50 gr. de chaux et 10 gr. de bore pendant sept minutes, avec 900 ampères et 45 volts (Moissan et Williams).

2° Réduction du borate de calcium par l'aluminium en présence de charbon au four électrique. Prendre 1000 gr. de borate sec, 630 gr. d'aluminium en copeaux, 200 gr. de charbon de sucre et chauffer de même. La matière est épuisée successivement par l'acide chlorhydrique, le toluène, l'éther, pour éliminer une substance brune résineuse, enfin par l'acide fluorhydrique chaud et l'éther (Moissan et Williams).

Propriétés physiques. — Poudre noire, brillante et cristalline, en petits cristaux rectangulaires et cubiques, transparents et jaunâtres lorsqu'ils sont minces. $D_{18°} = 2,33$. Ce corps raye le rubis et fond à la température de l'arc.

Propriétés chimiques. — Inaltérable par l'hydrogène sec au rouge, attaqué par les halogènes. Il brûle au rouge vif à l'air et ne décompose pas l'eau, même à haute température. Il est attaqué lentement par les hydracides au rouge, mais pas par leurs solutions froides. Il réduit l'acide sulfurique concentré avec dégagement de gaz sulfureux et réagit violemment sur l'acide nitrique et les oxydants fondus (Moissan et Williams) ([708]).

BORATES DE CALCIUM

État naturel. — Les borates de chaux se rencontrent dans la nature à l'état hydraté sous les noms de *pricéite* ou *pandermite*, de *colemanite* (monoclinique), et d'*hayésine*. L'*ulexite* ou *boronatrocalcite* est un borate mixte de soude et de chaux ([17]).

Les borates de chaux s'obtiennent par union directe de l'acide et de la base ou par précipitation d'un sel de calcium, à l'aide d'un borate alcalin. Dans ce dernier cas, le précipité est amorphe et dissociable par l'eau. Sa

([706]) Scheuer. Z. anorg. Ch. **16**-284-1898. — ([707]) Joly. C. R. **81**-267-1875. — ([708]) Moissan

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

composition varie avec la température et la concentration du liquide ([719]).

— $CaO.B^2O^3$. — On l'obtient par fusion d'un borate amorphe avec un mélange de chlorures de sodium et de potassium, additionnés d'une petite quantité de chlorure de calcium.

Prismes quadrilatères aplatis, incolores, facilement fusibles, insolubles dans l'acide acétique concentré bouillant, solubles dans les acides minéraux ([709-710]).

— $CaO.B^2O^3.2H^2O$. — Corps amorphe, obtenu par précipitation du chlorure de calcium par le borate neutre de soude, puis dessiccation à 100°. Ce sel abandonne à 200° la moitié de son eau, à 300° les trois quarts, et le reste à haute température (Rose) ([711]).

— $CaO.B^2O^3.7H^2O$. — Il se forme par action d'un excès d'eau de chaux sur le biborate de chaux précipité. Au bout de quelques heures, le sel amorphe se transforme en prismes hexagonaux. Ce sel, chauffé à 80°, perd la totalité de son eau; il se dissout dans l'eau qui, à 10°, en dissout 2 gr. par litre. La solution, franchement alcaline, n'est pas précipitée par l'acide carbonique de l'air (Ditte) ([709]).

— $CaO.2B^2O^3$. — L'action d'un grand excès d'acide borique sur le mélange fondu des chlorures de potassium, sodium et calcium, donne des cristaux aplatis, solubles même à froid dans l'acide nitrique ([709]).

— $CaO.2B^2O^3.3H^2O$. — Sel signalé dans les dépôts des lagunes de Toscane ([712]).

— $CaO.2B^2O^3.4H^2O$. — Si après addition d'un lait de chaux à une solution d'acide borique, saturée à 40°, on chauffe lentement à 70° la liqueur filtrée, il se forme un précipité dont on décante l'eau mère en grande partie. Le corps cristallise ainsi lentement (Ditte) ([709]).

— $CaO.3B^2O^3.4H^2O$. — L'action d'une solution d'acide borique sur le carbonate de chaux, donne un sel cristallisé, anhydre à 200°, fusible à 450° ([709]).

— $CaO.4B^2O^3.12H^2O$. — Par neutralisation par un lait de chaux d'une liqueur d'acide borique saturée à 40°, filtration, puis évaporation à froid, il se dépose des petits cristaux transparents. Ce sel est décomposé par l'eau, à 70°, avec formation d'acide borique libre et de biborate de chaux ([709]).

— $2CaO.3B^2O^3$. — On l'obtient : 1° par fusion de la chaux vive avec l'acide borique en excès; 2° par fusion d'un borate de chaux précipité avec un tiers de son poids d'acide borique, puis cristallisation dans les chlorures fondus.

Le corps, soluble dans les acides, se présente dans le premier cas en grandes lames brillantes, dans le second, en aiguilles soyeuses ([709]).

— $5CaO.B^2O^3$. — Par fusion d'un mélange d'acide borique, de fluorhydrate de potassium et de chaux vive, puis lavage à l'eau froide et à l'acide acétique très dilué, on obtient ce composé en prismes

et Williams. C. R. **125**-629-1897. — ([709]) Ditte. C. R. **77**-783-1873; An. Ch. Ph. (5)-**30**-248-1883. — ([710]) Blount. Ch. N. **54**-208-1886. — ([711]) H. Rose. An. Ph. Pharm. Liebig **84**-220-1852. — ([712]) Bechi. J. prakt. Ch. **61**-437-1854; **64**-435-1855. — ([713]) Ouvrard.

[H. COPAUX.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

solubles dans les acides étendus, altérables par l'eau chaude ([715]).

— $3\,CaO.2\,B^2O^5$. — Il se forme par fusion de 2 parties de chlorure de potassium, 2 parties de chlorure de sodium, une partie de chlorure de calcium avec un peu d'acide borique.

Cristaux prismatiques allongés, insolubles dans l'acide acétique, solubles dans les acides minéraux.

Chloroborate de calcium $3\,CaO.\,B^2O^5.\,CaCl^2$. — On le prépare : 1° Par fusion d'un mélange d'acide borique et de chaux avec du chlorure de calcium fondu ([714]).

2° Par action de l'acide borique sur le chlorure de calcium fondu en présence de fluorhydrate de fluorure de potassium (Ouvrard) ([715]).

Le sel obtenu après reprise par l'eau se présente en longs cristaux tricliniques, décomposés rapidement par un excès d'eau, lentement par l'alcool absolu (Le Chatelier) ([714]).

Perborate de calcium $CaB^2O^6, x\,H^2O$. — Par précipitation du chlorure de calcium par l'acide perborique on obtient ce sel difficilement soluble dans l'eau, qui le décompose (Mélikoff et Pissarjewsky) ([717]).

CARBURE DE CALCIUM $CaC^2 = 64{,}1$ (Ca : 62,56 ; C : 37,44)

Préparation. — On l'obtient par réduction de la chaux par le carbone au four électrique. Chauffer un mélange de 120 gr. de chaux et de 70 gr. de charbon de sucre, à 350 ampères et 70 volts, pendant quinze à vingt minutes ([720]) : $CaO + 3C = CaC^2 + CO$ (Moissan).

Formation. — 1° Action du carbone amorphe, sur le calcium métallique (Moissan) ([721]).

2° Action du charbon au rouge sur un alliage de zinc-calcium (Wœhler) ([722]).

3° En faisant passer un courant d'acétylène sur le calcium-ammonium (Moissan).

4° On a proposé de préparer le carbure de calcium sans emploi d'énergie électrique par réduction de la chaux au moyen de l'aluminium en poudre en présence du charbon ([723]).

Propriétés physiques. — Le carbure de calcium se présente ordinairement en cristaux opaques et mordorés. Lorsqu'il est rigoureusement exempt de fer, il est transparent et incolore (Moissan). $D_{18°} = 2{,}22$ ([720-721]).

Propriétés chimiques. — Ce composé est formé avec absorption de chaleur, à partir de ses éléments :

C. R. **132**-257-1901. — ([714]) H. Le Chatelier. C. R. **99**-276-1884. — ([715]) De Schulten. C. R. **132**-1576-1901. — ([716]) How. Ch. N. 192-1867. — ([717]) Mélikoff et Pissarjewsky. Ber. Chem. Gesell. **31**-955-1898. — ([718]) Lunge. An. Ch. Pharm. Liebig **138**-51-1866. — ([719]) H. Rose. An. Ph. Ch. Pogg. **86**-561-1852 ; **87**-1-1852. — ([720]) Moissan. C. R. **118**-501-1894. — ([721]) Moissan. C. R. **127**-917-1898. — ([722]) Wœhler. An. Ch. Pharm. Liebig **124**-220-1862. — ([723]) Wolff. Brevet allemand 105 631. — ([724]) De Forcrand. C. R. **120**-682-1895.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

$$C^2 \text{ diamant} + Ca = CaC^2 - 7250^{cal} \ (^{724})$$
$$C^2 \text{ amorphe} + Ca = CaC^2 - 6500^{cal}.$$

Il est dissociable à température très élevée (1200 ampères, 60 volts) : le calcium distille et il reste du graphite (727). Il est irréductible par l'hydrogène, réagit sur les halogènes avec incandescence, entre 250° et 300°. Il brûle dans l'oxygène au rouge sombre, en formant du carbonate de calcium et dans le soufre à 500°, en formant du sulfure de calcium et du sulfure de carbone (Moissan).

L'azote, à 1200°, ne l'altère pas, mais le phosphore et l'arsenic le transforment en phosphure et arséniure. Il se décompose au contact de l'eau, avec dégagement d'acétylène :

$$CaC^2 + H^2O = C^2H^2 + CaO.$$

Les acides ne réagissent sur lui que lorsqu'ils sont étendus.

Le gaz chlorhydrique sec réagit au rouge avec dégagement d'hydrogène. Le carbure de calcium décompose les oxydants (acide chromique, nitrate de potasse, bioxyde de plomb, bioxyde de sodium) (726), avec incandescence.

Broyé avec le fluorure de plomb, à température ordinaire, il devient incandescent (Moissan).

Il réduit les oxydes métalliques avec séparation de chaux et formation de carbure métallique (728 à 730 et 736). $RO + CaC^2 = RC^2 + CaO$ (Moissan).

Il en est ainsi des oxydes d'aluminium, de manganèse, de chrome, de molybdène, de tungstène, de silicium. Les chlorures anhydres d'un grand nombre de métaux sont également réduits (732-735), ainsi que le sulfocyanate de potassium (734). Le sulfure d'aluminium est irréductible (731).

Avec l'alcool anhydre, il donne, à 180°, de l'éthylate de calcium et de l'acétylène : $CaC^2 + 2C^2H^5OH = C^2H^2 + (C^2H^5O)^2Ca$ (Moissan).

Les impuretés du carbure industriel ont été indiquées par Le Chatelier, Moissan, Chuard (725, 735, 737).

Voyez l'article *Industrie du carbure de calcium*.

CARBONATE DE CALCIUM $CaCO^3 = 100,1$

(Ca : 40,06 ; C : 11,99 ; O : 47,95)

État naturel. — On comprend, sous la désignation générale de *calcaires*, toutes les variétés de carbonate de calcium. Les calcaires les plus compacts se résolvent toujours au microscope en agrégats cristallisés.

Le carbonate de chaux cristallise sous deux formes : la *calcite* ou spath d'Islande, rhomboédrique, et l'*aragonite*, orthorhombique ou pseudohexagonale. La calcite se distingue de l'aragonite par sa densité

— (723) H. Le Chatelier. B. Soc. Ch. **17**-793-1897. — (726) Bamberger. Ber. Chem. Gesell. **31**-451-1898. — (727) Moissan. C. R. **126**-302-1898. — (728) Moissan. C. R. **125**-839-1897. — (729) Warren. Ch. N. **75**-2-1897. — (730) Tarugi. Gazz. Chim. It. **29**-509-1899. — (731) Geelmuyden. C. R. **130**-1026-1900. — (732) Neumann. Chem. Zeit. **26**-1108-1902 ; **24**-1013-1900. — (733) Von Kügelgen. Chem. Zeit. **24**-1060-1900. — (734) Sandmann. Z. angew. Ch. **15**-543-1902. — (735) Moissan. An. Ch. Ph. (7)-**18**-345-1899. — (736) Venable et Clarke. J. Am. Ch. Soc. **17**-506-1895. — (737) Chuard. B. Soc. Ch. **17**-679-1897. — (738) Lacroix. C. R. **126**-602-1892. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

moindre et son effervescence plus facile avec les acides. Chauffée à température élevée, l'aragonite décrépite et se partage en un grand nombre de rhomboèdres de calcite (147).

Une troisième forme, différente par ses propriétés optiques, a été signalée par Lacroix (738) dans les pisolites des sources thermales de Carlsbad et d'Hammam-Meskoutine et désignée par lui sous le nom de *ktypéite*. Ce corps est transformé par la chaleur, avec détonation violente, (d'où lui vient son nom) en petits grains de calcite (Vater) (739).

Préparation. — 1° Précipitation du chlorure de calcium par les carbonates alcalins (740).

2° Précipitation d'une solution d'azotate de chaux par le carbonate d'ammoniaque.

État moléculaire des précipités de carbonate de chaux (776). — Les deux formes de carbonate de chaux se transposent mutuellement suivant les variations de température et s'obtiennent à volonté, selon les conditions de précipitation (747). A 100°, il se forme de l'aragonite; à 30°, la formation d'aragonite n'est possible qu'en liqueurs très étendues. Aux températures intermédiaires, on obtient un mélange des deux formes.

Cependant, si l'on chauffe en vase clos une solution de carbonate de chaux dans l'acide carbonique, le précipité est composé de calcite (744).

L'aragonite, précipitée par le carbonate d'ammoniaque, ne peut être séchée au-dessus de 60° sans transformation, tandis que l'aragonite, précipitée par le carbonate de soude, supporte sans transposition une température de 100° (745).

Si l'on fait réagir les carbonates alcalins, non pas sur les sels solubles, mais sur les sulfates de calcium, gypse et anhydrite, on obtient, à basse température, de la calcite, à 30°, de l'aragonite (Vater) (746).

Chaleur de transformation de l'aragonite en calcite : -300^{cal} (741).

Synthèse minéralogique. — 1° Fusion du carbonate amorphe avec les chlorures alcalins et recuit de la masse. On a ainsi des cristaux de calcite (742 à 748).

2° Action à 150°-180°, en tubes scellés, d'une partie de carbonate de chaux précipité sur quatre parties de chlorure ou de nitrate d'ammoniaque et 40 parties d'eau (745). On a également de la calcite.

3° Action de l'urée sur le chlorure de calcium, à 140° en tube scellé (745).

4° Décomposition par la chaleur du bicarbonate de chaux en solution avec ou sans ammoniaque (745 *a*).

Propriétés. — La densité de la calcite naturelle ou artificielle, est

(739) Vater. Z. Kryst. **35**-149-1901. — (740) Divers. J. Chem. Soc. **23**-359-1870. — (741) H. Le Chatelier. C. R. **116**-390-1893. — (742) Bourgeois. An. Ch. Ph. (5)-**29**-486-1883. — (745) Bourgeois. B. Soc. Ch. (2)-**47**-81-1887. — (744) H. Rose. J. prakt. Ch. **81**-385-1860; **82**-351-1861. — (745) Adler. Z. angew. Ch. 451-1897. — (745 *a*) Miron et Breneau. C. R. **115**-182-1881. — (746) Vater. Z. Kryst. **31**-538-1899. — (747) Foote. Z. physik. Ch. **33**-740-1900. — (748) G. Rose. An. Ph. Ch. Pogg. **111**-156-1860; **112**-45-1861. — (749) G. Rose. An. Ph. Ch. Pogg. **42**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

2,70; celle de l'aragonite naturelle ou artificielle, est 2,95; la ktypéite, a pour densité : 2,58 à 2,70, et le carbonate amorphe : 2,71 [749].

Action de la chaleur. — Dissociation du carbonate de chaux. — Le carbonate de chaux se décompose par calcination et sa décomposition s'arrête à chaque température pour une pression déterminée. Par refroidissement, la recombinaison s'opère (Debray) [750].

Tensions de dissociation du carbonate précipité [751] :

t	547	610	625	740	745	810	812	865
h mm. de mercure.	27	46	56	255	289	678	763	1333

Si, à une température déterminée, on élimine l'acide carbonique, la décomposition se poursuit. Il y a donc analogie entre ce phénomène et celui de la vaporisation d'un liquide.

La limite de décomposition, pour une température déterminée, est atteinte d'autant plus vite que l'état de division est plus grand. D'ailleurs, l'influence du temps est peu sensible dans le cas de la dissociation du carbonate de chaux (Lemoine) [752].

C'est à 812° que la tension de dissociation égale la pression atmosphérique. Cependant, la température stationnaire de décomposition n'est pas égale à la température de dissociation intégrale; elle est de 925°. C'est un phénomène analogue à celui de la déshydratation du gypse, dont la température stationnaire de déshydratation rapide est de 128°, soit 28° au-dessus de la température à laquelle la tension d'efflorescence du sel atteint la pression atmosphérique. Ce phénomène est lié à la lenteur avec laquelle s'établit l'équilibre des tensions, dans les phénomènes de dissociation (Le Chatelier) [753].

Selon Herzfeld, le marbre n'est pas décomposé intégralement en chaux à 900°, mais il l'est complètement à 1000°, après une heure de chauffe [259].

Un courant d'air ou de vapeur d'eau facilite la décomposition du carbonate de chaux, ce qui s'explique par l'élimination continue du gaz carbonique dégagé [753-754]. A 100°, en présence d'eau, la dissociation est déjà sensible [756].

Fusion du carbonate de chaux. — James Hall [755], dans une expérience célèbre, a reproduit le marbre par fusion de la craie, avec ou sans pression. Les tentatives, faites pour répéter son expérience, ont généralement échoué [757-758].

En noyant une spirale de platine, chauffée par un courant, dans du carbonate de chaux précipité, et comprimant le tout, dans un cylindre d'acier, à 1000 kg par centimètre carré, Le Chatelier a obtenu une masse translucide, renfermant des parcelles cristallines [759].

555-1857. — [750] Debray. C. R. **64**-603-1867. — [751] H. Le Chatelier. C. R. **102**-1243-1886; — [752] Lemoine. An. Ch. Ph. (4)-**27**-309-1872. — [753] Gay-Lussac. An. Ch. Ph. (2)-**63**-219-1836. — [754] Jacquelain. C. R. **30**-106-1850. — [755] J. Hall. Edinb. Trans. **5**-1799. — [756] H. Le Chatelier. B. Soc. Ch. (2)-**46**-49-1886. — [757] G. Rose et Siemens. An. Ph. Ch. Pogg. **118**-565-1863. — [758] Bucholz. An. Ch. Ph. (1)-**61**-50-1807. — [759] H. Le Chatelier. C. R.

[H. COPAUX.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Une pression énergique à froid (5000 kg par cm²) suffisant à transformer le carbonate amorphe en craie (Spring) (760), on pourrait attribuer à la pression seule le résultat obtenu.

Mais, le carbonate de chaux précipité, tassé sans pression dans un tube de nickel, et chauffé à 1020° pendant une heure, s'agglomère en une masse de dureté analogue à celle de la craie, et complètement cristallisée. De cette expérience, Le Chatelier conclut que la fusion et la cristallisation du carbonate de chaux peuvent être produits par la chaleur seule, à la condition de chauffer rapidement. Le carbonate de chaux, de même que le soufre et la silice, peut en effet offrir plusieurs variétés allotropiques, à points de fusion différents (Le Chatelier) (759).

Joannis pense au contraire que la cristallisation de la craie obtenue n'est pas un indice de fusion, et que si, à la température de fusion de l'or, on n'opère pas sous pression, on ne fond pas le carbonate de chaux; on le transforme en une craie plus ou moins friable (761,777). Il a, d'ailleurs, transformé la craie en une masse saccharoïde translucide, à une température supérieure à la fusion de l'or, sous une pression de 15 atm (761).

Solubilités dans l'eau (766).

Une partie de carbonate de chaux se dissout dans			16 600	parties d'eau	froide (762)
—	—	—	50 000	—	— (765)
—	—	—	99 500	—	à 8°,7 (764)
—	—	—	80 040	—	à 23°,8 (764)
—	—	—	7 000	—	à 100° (765)
—	—	—	9 000	—	à 100° (702)

La dissolution aqueuse rougit faiblement la phtaléine. Elle est dissociée en hydrate et bicarbonate de chaux (766 *a*-767).

Solubilités dans 1 litre d'eau chargée d'acide carbonique.

Pression de l'acide carbonique en cm. de mercure.	CO^3Ca en milligr.	Pression de l'acide carbonique en cm. de mercure.	CO^3Ca en milligr.
0,05	74,6 (766)	41,60	787,5
0,08	85	55,30	885,5
0,33	137,2	72,90	972
1,58	223,1	1 atm.	1079 (768)
2,82	296,5	2 atm.	1403
5,00	360	4 atm.	1820
25,30	663,4	6 atm.	2109

Solubilités dans les liqueurs salines. — Le carbonate de chaux est plus soluble dans les sels ammoniacaux que dans l'eau, et moins soluble dans les sels alcalins (763-770).

Action des acides. — Les acides décomposent le carbonate de chaux

115-817-1009-1892. — (760) Spring. An. Ch. Ph. (5)-**22**-197-1881. — (761) Joannis. C. R. **115**-1009-1296-1892. — (762) Frésénius. An. Ch. Pharm. Liebig **59**-119-1846. — (763) Bineau. An. Ch. Ph. (3)-**51**-290-1857. — (764) Hollemann. Z. ph. Chem. **12**-125-1893. — (765) Pollacci. L'Orosi **19**-217-1896. — (766) Schlœsing. C. R. **74**-1552-1872. — (766 *a*) Bodländer. Z. ph. Chem. **35**-23-1900. — (767) Cameron et Briggs. J. of Ph. Chem. **5**-537-1901. — (768) Engel. An. Ch. Ph. (6)-**13**-346-1888. — (769) Drechsel. J. prakt. Ch. (2)-**16**-169-1877. — (770) Ander-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

avec une vitesse variable suivant l'état d'agrégation de la matière (Spring) ([771]). En présence d'alcool, la réaction de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique sur le carbonate précipité n'est pas entravée, mais avec les acides sulfurique et acétique, l'attaque est très lente ([772]). Il devient incandescent au contact du fluor et se transforme en fluorure fondu (Moissan).

CHALEUR DE FORMATION : $CO^2_{diss} + CaO_{diss} = CO^3Ca_{précip} + 19600^{cal}$ ([128]).

— — $CO^2_{diss} + CaO_{diss} = CO^3Ca_{crist} + 21000^{cal}$ ([128]).

Carbonate de calcium hydraté $CaCO^3, 5H^2O$ ou $6H^2O$. — **Préparation.** — 1° Cristallisation lente d'une solution de sucrate de chaux abandonnée à l'air ([773 à 775]);

2° Précipitation de l'eau de chaux, à 0°, par un courant d'acide carbonique ou double décomposition entre le chlorure de calcium et un carbonate alcalin, à 0° ([773]).

Propriétés. — Sel blanc, cristallisé en rhomboèdres très aigus, $D_{19°} = 1,783$. Il est insoluble dans l'eau et, à 30°, se déshydrate immédiatement. Avec l'alcool bouillant et concentré, il perd $2H^2O$ ([775]).

Bicarbonate de calcium. — Les dissolutions de carbonate de chaux dans l'eau chargée d'acide carbonique contiennent vraisemblablement du bicarbonate en état de dissociation ([778–779 et 763]). La solubilité à 15° est de $0^{gr},385$ par litre d'eau ([780]). La solubilité, à 15°, est de $0^{gr},332$ par litre de chlorure de sodium N/10 ([780–781]).

La formule présumée de ce corps est $CaH^2C^2O^6$.

Carbonates basiques de calcium ([258]) $2CaO.CO^2$. — La chaux vive absorbe, vers le rouge naissant, l'acide carbonique, jusqu'à concurrence de la moitié du gaz qui serait contenu dans le carbonate neutre. Le corps, ainsi formé, mélange de chaux et de carbonate, ne se délite pas dans l'air humide et, gâché avec de l'eau, fait prise comme un ciment, sans échauffement sensible.

Il fixe une molécule d'eau par hydratation.

— $3CaO.2CO^2$. — Ce carbonate basique a été préparé en chauffant pendant quatre jours, dans un courant d'acide carbonique, la chaux provenant de la calcination du spath. Il s'hydrate comme le précédent.

Chlorocarbonate de calcium $2CaCO^3, CaCl^2, 6H^2O$. — On l'obtient par abandon à l'air d'une liqueur très concentrée de chlorure de calcium additionnée d'ammoniaque (Fritzsche) ([784]).

son. Proc. Edinb. Soc. **16**-319-1890. — ([771]) SPRING. B. Soc. Ch. (2)-**47**-927-1887; (2)-**49**-3-1888. — ([772]) VALLÉE. C. R. **132**-677-1901. — ([773]) PELOUZE. C. R. **60**-429-1865; An. Ch. Ph. 2 -**48**-301-1831. — ([774]) BECQUEREL. An. Ch. Ph. (2)-**47**-5-1831. — ([775]) SALM-HORSTMAR. An. Ch. Pharm. Liebig **16**-193-1835. — ([776]) CREDNER. J. prakt. Ch. (2)-**2**-292-1870. — ([777]) BECKER. Jahresb. Min. 403-1886. — ([778]) SCHLŒSING. C. R. **75**-70-1872. — ([779]) LEMOINE. An. Ch. Ph. (5)-**26**-337-1882. — ([780]) TREADWELL et REUTER. Z. anorg. Ch. **17**-170-1898. — ([781]) KIPPENBERGER. Z. anorg. Ch. **18**-413-1898. — ([782]) BOUSSINGAULT. An. Ch. Ph. (2)-**31**-270-1826. — ([783]) FRITZSCHE. J. prakt. Ch. **93**-539-1864. — ([784]) FRITZSCHE. J. prakt. Ch. **83**-215-1861. —

[*H. COPAUX*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Cyanure de calcium. — Il se prépare par saturation de la chaux éteinte par l'acide cyanhydrique ([785]). Ce corps, très instable, ne peut être obtenu à l'état solide ([786]). Sa dissolution se décompose au delà d'une certaine concentration; additionnée d'alcool, elle précipite de la chaux. Chaleur de formation : $CaO_{diss} + 2CAzH_{diss} = Ca(CAz)^2_{diss} + 6440^{cal}$ ([785]).

Oxycyanure de calcium ([785]) $3CaO.CaC^2Az^2.15H^2O$. — 1° On peut le préparer par évaporation dans le vide, en présence d'acide sulfurique et de potasse, de la dissolution du cyanure de calcium;

2° Par action, sur un lait de chaux, d'une quantité d'acide cyanhydrique suffisante pour atteindre la demi-saturation.

La partie non dissoute est de l'oxycyanure.

C'est un corps cristallisé en petites aiguilles dissociables par l'eau et l'alcool. Chaleur de formation :

$3CaO_{diss} + CaC^2Az^2_{diss} + 15H^2O_{liq} = 3CaO.CaC^2Az^2.15H^2O + 11460^{cal}$.

Sulfocyanate de calcium $CaC^2Az^2S^2.3H^2O$. — On l'obtient par réaction de l'acide sulfocyanique sur le carbonate de chaux, évaporation au bain-marie, et cristallisation sur l'acide sulfurique.

Sel très soluble dans l'eau et l'alcool, décomposé par la chaleur à 160°-170° ([787]).

Séléniocyanate de calcium. — Aiguilles étoilées, non analysées, résultant de l'action de l'acide correspondant sur le carbonate de chaux ([788]).

SILICIURE DE CALCIUM $CaSi^2 = 96,9$ (Ca : 41,37; Si : 58,62)

Historique. — Ce composé a été préparé pour la première fois par Wœhler ([790]), en chauffant, au rouge, un mélange de sodium et de silicium avec du chlorure de calcium.

Préparation. — 1° Réduction de la chaux par le silicium au four électrique ([789]) : $2CaO + 5Si = 2CaSi^2 + SiO^2$ (Moissan et Dilthey).

On chauffe 35 gr de chaux vive et 35 gr de silicium dans un tube de charbon à 600 ampères et 60 volts, en arrêtant la chauffe dès que le produit est fondu. La masse est entourée de carbure et de silicate de calcium; au milieu, se trouve un culot brillant de siliciure de calcium, mélangé de silicium en quantité variable.

2° Réduction, au four électrique, d'un mélange de silice et de chaux par le charbon ([791 à 793]) : $CaO + 2SiO^2 + 5C = CaSi^2 + 5CO$.

Propriétés physiques. — Masse friable, d'aspect métallique, formée de cristaux grisâtres, très brillants, durs comme le quartz

([785]) Joannis. An. Ch. Ph. (5)-**26**-495-1882. — ([786]) Schulz. J. prakt. Ch. **68**-257-1856. — ([787]) Meitzendorff. An. Ph. Ch. Pogg. **56**-70-1842. — ([788]) Crookes. J. Chem. Soc. **4**-19-1852. — ([789]) Moissan et Dilthey. An. Ch. Ph. (7)-**26**-289-1902. — ([790]) Woehler. An. Ch. Pharm. Liebig **125**-255-1863; **127**-257-1863. — ([791]) De Chalmot. Am. Chem. J. **18**-319-1896. — ([792]) Jacobs. British Assoc. 699-1900. — ([793]) Bradley. Ch. N. **82**-149-1900. — ([794]) Piquet.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

D = 2,5. Ce composé est insoluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'ammoniac liquéfié.

Propriétés chimiques. — Il est inaltérable par l'hydrogène au rouge, décomposé à chaud avec incandescence par les halogènes, attaqué superficiellement par l'oxygène, le soufre et l'hydrogène sulfuré. Le carbone, à la température de l'arc, le transforme en carbure. L'aluminium fondu le dissout avec formation de siliciure d'aluminium. A l'air humide, il se délite très lentement en dégageant de l'hydrogène; la réaction n'est donc pas comparable à celle du carbure de calcium. L'acide nitrique, fumant ou étendu, l'attaque difficilement. L'acide ulfurique concentré le dissout avec un faible dégagement gazeux. Avec l'acide fluorhydrique à 50 pour 100, le siliciure en poudre devient incandescent; il se dégage du fluorure de silicium et il se forme du *silicon*. Le silicon est un produit d'un jaune verdâtre, qu'on obtient en traitant, par les acides, le siliciure de calcium de Wœhler. Il contient du silicium, de l'hydrogène et de l'oxygène. Le gaz chlorhydrique réagit, au rouge, sur le siliciure de calcium avec incandescence. Ce dernier, en solution aqueuse froide, dégage de l'hydrogène sans dépôt de silicon. On n'obtient pas, dans ces réactions, de silico-acétylène. Les liqueurs alcalines dissolvent facilement le siliciure de calcium en poudre, avec dégagement d'hydrogène (Moissan et Dilthey) [789].

Silicates de calcium. — Le silicate de calcium naturel est désigné sous le nom de *wollastonite*, $CaSiO^3$, prismes monocliniques : D = 2,78 à 2,91.

On a signalé un sesquisilicate naturel $3CaO.2SiO^2$ [794].

Le silicate de chaux entre dans la composition d'un très grand nombre de silicates polybasiques [17].

Wollastonite $CaOSiO^2$. — **Préparation.** — 1° Combinaison de la silice et de la chaux seule [742] ou en présence de chlorure de calcium fondu au rouge vif, et reprise par l'eau [795];

2° Action de la silice précipitée sur le chlorure de calcium fondu dans un courant d'air humide. On fond un mélange d'une partie de silice, 15 parties de chlorure de calcium et 3 parties de chlorure de sodium, pendant une demi-heure au rouge cerise et l'on reprend par l'acide acétique faible, qui laisse la wollastonite [796];

3° Action du silicate de potassium sur l'acétate de chaux, par diffusion lente des liqueurs. Il se forme, sur la membrane, des bourgeonnements cristallins de silicate de chaux [797].

Formation. — La dévitrification des verres sodico-calciques est due à la cristallisation du silicate de chaux [742].

An. Mines (7)-1-415-1872. — [795] Lechartier. C. R. 67-41-1868. — [796] Gorgeu. C. R. 99-256-1884. — [797] Becquerel. C. R. 79-82-1874. — [793] Landrin. C. R. 96-841-1883. —

[H. COPAUX.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Propriétés. — Les propriétés optiques de la wollastonite artificielle et naturelle ne sont pas identiques ([792]). Le silicate monocalcique est inaltérable par l'eau.

Chaleur de formation : $SiO^2_{cryst} + CaO = SiO^3Ca + 7600^{cal}$ ([802]).

— $2CaO.SiO^2$. — Composé obtenu par fusion directe de ses éléments ([800]). Il est inaltérable par l'eau et semble dimorphe, car il se pulvérise spontanément par refroidissement (Le Chatelier) ([801]).

— $3CaO.SiO^2$. — Il se prépare par fusion directe des éléments au four électrique ([800]).

Silicates de calcium hydratés. — La silice gélatineuse se combine à l'eau de chaux en formant des silicates insolubles. La limite de composition est : $4CaO$, $3SiO^2$, xH^2O (Landrin) ([798]).

— $CaO.3SiO^2.xH^2O$ ([799]). En précipitant le chlorure de calcium par le silicate de soude, on obtient un sel qui devient progressivement cristallin et répond à cette formule.

— $CaO.SiO^2.2{,}5H^2O$ ([801]). Ce corps, préparé par précipitation, ne se présente pas en cristaux discernables au microscope; il durcit comme l'argile par dessiccation. Un excès d'eau le décompose avec formation de silicates polyacides. Ce composé joue le principal rôle dans la prise des mortiers hydrauliques.

Silicate et chlorure de calcium $CaO.SiO^2.CaCl^2$. — Il se produit par action d'un courant d'air humide sur un mélange fondu d'une partie de silice et de 15 à 20 parties de chlorure de calcium. Cristaux hexagonaux (Gorgeu) ([796]).

— $2CaO.SiO^2.CaCl^2$. — On l'obtient par fusion au rouge sombre de 1 équivalent de silice, 2 équivalents de chaux et 4 équivalents de chlorure de calcium.

Après refroidissement, la masse grossièrement pulvérisée est mise en digestion avec l'alcool absolu, jusqu'à disparition de l'excès de chlorure de calcium.

En remplaçant la silice pulvérulente par des fragments de quartz, le sel se forme à la surface en cristaux orthorhombiques mesurables. $D = 2{,}77$ (Le Chatelier) ([803]).

Fluosilicate de calcium $CaSiF^6$. — La calcination de la chaux, dans un courant de fluorure de silicium, donne du fluosilicate en masse vitreuse ou cristalline (H. Deville) ([804]).

Par dissolution de la chaux dans l'acide fluosilicique, puis évaporation, il se dépose des prismes tétragonaux de fluosilicate de calcium, dissociés

([799]) Helt. J. prakt. Ch. **94**-143-1865. — ([800]) Oddo. Rendic. Ac. Linc. 361-1896. — ([801]) H. Le Chatelier. B. Soc. Ch. (2)-**42**-82-1884. — ([802]) H. Le Chatelier. C. R. **120**-125-1895. — ([803]) H. Le Chatelier. C. R. **97**-1510-1883. — ([804]) Deville. C. R. **52**-782-1861. — ([805]) Carnot

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

par l'eau, avec dépôt de fluorure de calcium, solubles avec décomposition dans l'acide fluorhydrique.

Phosphosilicate de calcium $5\,CaO.\,P^2O^5.\,SiO^2$ [805]. — Les scories de déphosphoration renferment fréquemment [806-807] des cristaux bleus, translucides et orthorhombiques, ayant pour composition $36\,CaO.\,Al^2O^3.\,FeO.\,8\,(P^2O^5.\,SiO^2)$ [805]. Ces cristaux peuvent être considérés comme dérivés du phosphosilicate de calcium, par substitution d'aluminium et de fer.

Borosilicate de calcium ou datholite $2\,CaO.\,B^2O^3.\,2\,SiO^2.\,H^2O$ [808]. — On peut reproduire la datholite par l'action du borax (5 parties) sur le silicate de calcium hydraté (1 partie), en présence d'eau, à 400° sous pression. Au bout de 36 heures, on retrouve de très petits cristaux monocliniques de cette espèce.

Titanate de calcium. — État naturel. — *Perowskite* : $CaTiO^3$, cristaux cubiques. $D = 4$. *Titanomorphite* : $CaTi^2O^5$, cristaux blancs monocliniques (Von Lasaulx) [809].

Synthèse minéralogique. — 1° Action de l'acide titanique sur la chaux, en présence de carbonate de potasse à température très élevée (Ebelmen [810]);

2° Action de la chaux sur un silico-titanate alcalin, puis épuisement par les acides (Ebelmen) [811];

3° Action d'un mélange de silice et d'acide titanique sur le chlorure de calcium à haute température, dans un courant d'air chargé de vapeurs d'eau et d'acide chlorhydrique. On épuise par l'acide chlorhydrique, puis par la potasse (Hautefeuille) [812];

4° Action de l'acide titanique sur le carbonate de chaux à molécules égales, en présence d'un excès de chlorure de calcium [813].

Propriétés. — Le titanate de calcium artificiel se présente en cristaux cubiques $D = 4{,}1$. Il est difficilement attaquable par l'acide chlorhydrique, aisément soluble à chaud dans l'acide sulfurique concentré.

Silicotitanate de calcium $CaSiTiO^5$. — Ce composé constitue le *Sphène*, monoclinique. $D = 3{,}3$ à $3{,}7$.

Synthèse minéralogique. — 1° Chauffer à température élevée 3 parties de silice et 4 parties d'acide titanique dans un excès de chlorure de calcium (Hautefeuille) [812].

2° Action directe de la silice et de l'acide titanique sur la chaux à molécules égales, puis recuit de la masse (Bourgeois) [742].

Les cristaux, obtenus dans le premier cas, sont clinorhombiques comme

et Richard. C. R. **97**-316-1883. — [806] Stead et Ridsdale. J. Chem. Soc. **51**-601-1887. — [807] Miers. J. Chem. Soc. **51**-608-1887. — [808] De Grammont. C. R. **113**-83-1891. — [809] Von Lasaulx. Z. Kryst. (4)-162-1879. — [810] Ebelmen. C. R. **32**-710-1851. — [811] Ebelmen. C. R. **33**-525-1851. — [812] Hautefeuille. An. Ch. Ph. (4)-**4**-163-1865. — [813] Bourgeois. B. Soc.

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ceux de l'espèce naturelle. D = 5,45. Ceux du second procédé sont beaucoup moins parfaits.

Fluozirconate de calcium. — Ce composé, dont Marignac a fait la préparation, n'a pas de composition définie ([816]).

Zirconate de calcium $CaZrO^3$ ([814]) ([815]). — On l'obtient par fusion de la zircone avec le chlorure de calcium à l'air. Au bout de trente heures, on isole des cristaux de zirconate, pseudo-cubiques, isomorphes avec le stannate et le titanate de calcium.

Silicozirconate de calcium $CaO.SiO^2, ZrO^2$. — Par la combinaison des trois oxydes au rouge blanc on l'obtient en prismes clinorhombiques inaltérables par les acides et les bisulfates alcalins décomposés par les carbonates alcalins fondus (Ouvrard) ([815]).

Fluostannate de calcium $CaF^6Sn.2H^2O$. — Petits cristaux monocliniques, inaltérables à 100°, décomposés à température plus élevée (Marignac ([818]).

Chlorostannate de calcium $CaCl^6Sn.5H^2O$ ou $6H^2O$. — Gros rhomboèdres incolores, très déliquescents, obtenus par évaporation des solutions mélangées de chlorures d'étain et de calcium ([819]).

Bromostannate de calcium $CaBr^6Sn.6H^2O$ ([820]). — Sel non décrit.

Stannates de calcium $SnO^2.CaO$. — Cubes ou octoèdres inattaquables par les acides, préparés par fusion au rouge blanc d'un mélange de bioxyde d'étain, de chlorure de calcium et d'un peu de chaux, puis épuisement à l'acide chlorhydrique faible.

— $SnO^2.CaO.5H^2O$. — Il se forme par précipitation du chlorure de calcium au moyen du stannate de potassium. A 100°, le précipité se transforme en petits cristaux cubiques incolores.

Sulfostannate de calcium $2CaS.SnS^3.14H^2O$. — Lorsqu'on attaque l'étain métallique par le polysulfure de calcium bouillant, ce composé se dépose en cristaux jaunes transparents, solubles dans l'eau (Ditte) ([823]).

Silicostannate de calcium $CaO.SiO^2.SnO^2$. — On le prépare par fusion de 3 parties de silice, 4 parties d'oxyde stannique et d'un excès de chlorure de calcium, pendant plusieurs heures, au four Perrot. On épuise par l'eau acidulée.

Ch. (2)-**46**-262-1886. — ([814]) Hjortdahl. C. R. **61**-175-215-1865. — ([815]) Ouvrard. C. R. **113**-80-1891. — ([816]) Marignac. An. Ch. Ph. (3)-**60**-279-1860. — ([817]) St. Meunier. C. R. **60**-1252-1865. — ([818]) Marignac. An. Min. (5)-**15**-250-1859. — ([819]) Lewy. An. Ch. Ph. (5)-**16**-308-1846. — ([820]) Reis et Raymann. Chem. Centr. Bl. 773-1882. — ([821]) Tschermak. Sitz. Wien. Akad. **44**-758-1862. — ([822]) Ditte. C. R. **96**-701-1883. — ([823]) Ditte. C. R. **95**-644-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Poudre cristalline blanche, formée de prismes orthorhombiques, isomorphes avec le sphène, inattaquable aux acides ([824]).

Sulfate de calcium et de rubidium $Ca^2Rb^2S^3O^{12}$, $3H^2O$. — Il se forme par l'action directe du gypse précipité sur une solution saturée froide de sulfate de rubidium. Aiguilles prismatiques ([541]).

Chlorure de calcium et de potassium $CaCl^2.2KCl$. — Ce sel prend naissance dans la fusion des chlorures mélangés. Il est formé avec dégagement de chaleur :

$$CaCl^2\,sol + 2\,KCl\,sol = CaCl^2.2\,KCl\,sol + 2500^c\ ([131]).$$

Oxyde de calcium et potassium. — La chaux se dissout aisément dans la potasse fondue. 100 parties de potasse dissolvent 50 parties de chaux. La masse fondue absorbe énergiquement l'oxygène et oxyde les métaux qu'on y ajoute. Par refroidissement, l'oxygène se dégage avec production d'une sorte de rochage, à moins d'addition préalable d'un métal qui s'oxyde.

Les mêmes phénomènes se produisent avec la soude, mais la solubilité est moindre ([817]).

SULFATES DE CALCIUM ET DE POTASSIUM

— $CaK^2S^2O^8.H^8O$ (*Syngénite*). — Préparation. — 1° Action du sulfate de potasse en solution concentré sur le gypse pulvérisé ([535]). Après agitation et filtration, on abandonne à elle-même la liqueur qui cristallise ([525, 536]). Cette préparation peut être réalisée en faisant bouillir le mélange légèrement acidulé par l'acide sulfurique. Le sel cristallise au bout de vingt-quatre heures ([541]).

2° Dissolution du gypse dans le nitrate de potassium et cristallisation ([537]).

3° Action du chlorure de calcium sur le sulfate de potassium ([538]). On mélange une solution de 120 gr. de sulfate de potassium dans un litre d'eau, avec 20 gr. de chlorure de calcium anhydre dissous dans 100 gr. d'eau. Le gypse, qui se forme d'abord, se convertit en sel double, qu'on lave avec de l'alcool jusqu'à disparition du chlore.

Propriétés. — Cristaux monocliniques $D_{170,5} = 2{,}603$. Dissociables par l'eau, mais non détruits par une dissolution de sulfate de potasse à 25 gr. par litre ([539]).

— $CaK^2S^2O^8.4H^2O$. — Dans le mélange direct des solutions de sulfate de potassium et de chlorure de calcium, lorsqu'on ajoute graduellement du chlorure de calcium, on obtient un sel en aiguilles minces, transparentes et brillantes, répondant à cette formule. Ce sel donne

1832. — ([824]) Bourgeois. C. R. **104**-231-1887.

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

facilement des liqueurs sursaturées et se dissout sans décomposition sensible dans les liqueurs concentrées de chlorure de potassium (540).

— $Ca^2K^2S^5O^{12}.3H^2O$. — Ce sel s'obtient comme le sel de rubidium correspondant (541).

Orthophosphate de calcium et de potassium $CaKPO^4$ — Sel cristallisé obtenu : 1° par fusion du phosphate tripotassique avec la chaux vive (668) ; 2° par fusion, avec le sulfate de potasse, du phosphate bicalcique ou du pyrophosphate (669).

Pyrophosphate de calcium et de potassium $Ca^2K^2P^2O^7$. — Ce sel se forme par fusion du méta ou du pyrophosphate de potassium avec l'oxyde, le phosphate ou le sulfate de calcium (668).

Larges lamelles hexagonales, transparentes. $D = 2,7$.

Arséniate de calcium et de potassium $CaKAsO^4$. — Corps cristallin, obtenu par fusion du pyro ou de l'orthoarséniate de potassium, avec du carbonate de chaux, en présence d'un chlorure alcalin (694).

Sulfate de calcium et d'ammoniaque $Ca(AzH^4)^2S^2O^8.H^2O$. — Le sulfate de chaux précipité, mis en digestion avec une solution très concentrée de sulfate d'ammoniaque, se convertit après plusieurs jours en un sel double, cristallisé en longues aiguilles quadrangulaires, décomposables par l'eau froide (541, 556).

Orthophosphate de calcium et d'ammoniaque $CaAzH^4PO^4$, $7H^2O$. — Il se produit par cristallisation vers 6° d'une solution citro-ammoniacale de phosphate calcique. Cristaux assez gros et brillants, solubles avec dissociation immédiate (671).

Arséniate de calcium et d'ammoniaque $CaAzH^4AsO^4, xH^2O$. — Précipité obtenu par addition d'acide arsénique à une liqueur ammoniacale de chlorure de calcium. Ce corps, séché à l'air, renferme $7H^2O$ (695) et $0,5H^2O$, après dessiccation à 90° (696).

Sulfates de calcium et de sodium $Ca^2Na^2S^5O^{12}.2H^2O$. — Un mélange de 50 gr. de sulfate de soude, 25 gr. d'eau et 1 gr. de sulfate de chaux précipité, dépose, par digestion, à 80° de fines aiguilles cristallisées répondant à cette formule (543).

— $CaNa^2S^2O^8$ (*glaubérite*). — Cristaux monocliniques, denses et microscopiques, formés par ébullition du mélange précédent (542). La glaubérite s'obtient encore à 80° en liqueur sulfurique, ou par réaction, soit du chlorure (543), soit de l'acétate (544) de calcium sur le sulfate de soude.

Elle s'unit au chromate de potassium en donnant un sel triple cristallisé, de formule probable : $SO^4Ca.SO^4Na^2.CrO^4K^2.H^2O$ (545).

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Orthophosphate de calcium et de sodium $CaNaPO^4$. — Fines aiguilles clinorhombiques obtenues : 1° par fusion de la chaux avec le phosphate trisodique (668) ; 2° par fusion du sel marin en excès avec un mélange de phosphates de chaux et de soude (Ditte) (670).

Trimétaphosphate de calcium et de sodium $Ca^2Na^2P^6O^{18}.6H^2O$. — Précipitation du chlorure de calcium par le trimétaphosphate de soude (Lindbrom) (682).

Arséniate de calcium et de sodium $CaNaAsO^4$. — Ce sel est analogue au sel de potassium (694).

Pyroarséniate de calcium et de sodium $4CaO, 2Na^2O, 3As^2O^5$. — Il se forme par l'action du métarséniate de sodium sur une petite quantité de chaux vive (5 pour 100) (Lefèvre) (694).

Boronatrocalcite artificielle $2CaO.Na^2O.5B^2O^3.16H^2O$. — Ajouter, à une solution de chlorure de calcium, une solution saturée à froid de borax, et laisser reposer quinze à trente jours. Le précipité, d'abord formé, se convertit en cristaux extrêmement fins, $D_{15°} = 1,95$. Ce sel se déshydrate aisément; il est soluble dans l'eau froide avec dissociation (715, 716, 718).

Carbonate de calcium et de sodium ou Gay-Lussite $CaCO^3.Na^2CO^3.5H^2O$ — Ce sel, trouvé par Boussingault (782) en grande abondance près de Mérida (Amérique du Sud), s'obtient artificiellement en traitant le chlorure de calcium par un grand excès de carbonate de soude, tous deux en liqueur concentrée.

On l'obtient encore par digestion du carbonate de chaux avec une solution concentrée de carbonate de soude (Fritzsche) (785).

Le précipité cristallise peu à peu en prismes orthorhombiques.

H. Copaux,
Chef des travaux d'analyse à l'École de Physique et de Chimie de Paris.

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

STRONTIUM $Sr = 87,6$

État naturel. — Les formes naturelles du strontium sont le carbonate et le sulfate de strontium. Toutes les roches du terrain primordial renferment de la strontiane (Dieulafait) [1].

On a signalé de petites quantités de strontium dans la carnallite et la kaïnite de Westeregeln [2], dans l'aragonite, le spath d'Islande, la brewsterite (silicoaluminate de baryum) et les gypses des terrains sédimentaires [3].

Un grand nombre d'eaux minérales ou fluviales contiennent de la strontiane; telles sont les eaux d'alimentation de la ville de Bristol, issues de terrains à célestine [4], celles de Dürckheim [5], de Contrexéville [6], de Saint-Nicolas-Varangéville [7].

Parmi les végétaux, le fucus vesiculosus renferme du strontium.

Espèces minérales strontiques. — Strontianite CO^3Sr; strontianocalcite ou carbonate de strontium et calcium.

Célestine : SO^4Sr et barytocélestine ou sulfate de baryum et de strontium (voy. *Calcium* [17]).

Historique. — La strontianite fut trouvée, pour la première fois, en 1787, à Strontian (comté d'Argyle), dans une mine de plomb. On la prit alors pour une withérite.

En 1790, Crawford et Cruikshank, indépendamment l'un de l'autre, la reconnurent pour un minéral particulier. Hope [8], Klaproth [9], Kirwan et Higgins [10], en 1792, puis Fourcroy et Vauquelin [11], en 1797, confirmèrent l'individualité de la strontiane.

Davy en isola le métal en 1808.

Préparation. — Purification des composés de strontium. — 1° Le strontium, amené à l'état de nitrate, est débarrassé de baryum par addition de sulfate de chaux précipité. Le baryum passe, dans le précipité, à l'état de sulfate avec un peu de strontium, tandis qu'une quantité équivalente de calcium se dissout. Il suffit de deux cristallisations pour éliminer le nitrate de calcium qui cristallise difficilement et reste dans les eaux mères. (Adrian et Bougarel) [12].

[1] Dieulafait. An. Ch. Ph. (5) **15**-540-1878. — [2] Naupert et Wense. Ber. Chem. Gesell. **26**-875-1893. — [3] Dieulafait. An. Ch. Ph. (5)-**17**-387-1879; C. R. **96**-452-1883. — [4] W. et Th. Herapath. J. Chem. Soc. **5**-193-1853. — [5] Kirchoff et Bunsen. An. Ph. Ch. Pogg. **113**-358-1861. — [6] Dieulafait. C. R. **95**-999-1882. — [7] Grandeau. An. Ch. (5)-**67**-190-1863. — [8] Hope. Trans. Soc. Edinb. **4**-3-1798. — [9] Klaproth. An. Crell **1**-99-1825; **2**-189-1826. — [10] Kirwan et Higgins. An. Crell **2**-119-205-1826. — [11] Fourcroy et Vauquelin. An. Ch. (1)-**21**-276-1797. — [12] Adrian et Bougarel. J. Pharm. Ch. (5)-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

2° Le strontium étant précipité sous forme de sulfate, on le met en digestion avec un excès de carbonate d'ammoniaque à 10 pour 100. Après 48 heures de contact, le sulfate de strontium est transformé en carbonate; le sulfate de baryum reste inaltéré. En traitant par un excès d'acide chlorhydrique, on redissout le carbonate de strontium et un peu de baryum. On ajoute alors du sulfate de strontium précipité qui élimine le peu de baryum dissous; on filtre et l'on fait cristalliser (Barthe et Falières) [19];

3° Additionner la solution du nitrate de strontium impur d'une petite quantité d'acide sulfurique. Le baryum, étant ainsi éliminé, évaporer les eaux mères et traiter le résidu par l'alcool qui élimine le nitrate de calcium et laisse le nitrate de strontium pur (Sœrensen) [14].

Préparation du métal. — Réduction électrolytique du chlorure de strontium en présence de mercure et distillation de l'amalgame.

Une solution concentrée de chlorure de strontium est électrolysée avec une cathode de mercure sous une forte densité de courant : 60 ampères par dmq. L'amalgame est enrichi par compression à 200 kg par cmq.

On le chauffe ensuite dans le vide, jusqu'à fusion. Il reste un produit métallique, ne contenant plus que des traces de mercure (Guntz) [29].

La méthode primitive de Davy était identique au mode de préparation appliqué par lui au calcium. Hare [30-31] remplaçait l'hydrate de strontium par le chlorure. Bœttger [32] et Frantz [33] préparaient l'amalgame par voie chimique, en faisant réagir l'amalgame de sodium sur un sel de strontium.

Matthiessen électrolyse directement un mélange dechlorure de strontium et d'un peu de chlorhydrate d'ammoniaque fondu dans un creuset de porcelaine épais, entre une cathode formée d'un fil de fer et un cylindre de fer pour anode. Les deux électrodes sont séparées par un diaphragme d'alumine et la température du bain est réglée de telle manière que la surface soit solidifiée (Matthiessen) [34].

Par un procédé analogue, Borchers et Stockem ont obtenu des globules métalliques fondus, de 10 millimètres de diamètre, ayant l'aspect du plomb [35]. Par contre, von Lengyel n'a pu obtenir de strontium métallique par électrolyse du chlorure (voy. *Calcium* [29]).

La réduction chimique du chlorure de strontium, par un alliage de sodium et de plomb, étain ou bismuth donne les alliages de strontium correspondants, mais non pas le métal (voy. *Calcium* [21]).

Propriétés physiques. — Le strontium est un métal blanc, ductile, plus dense que l'acide sulfurique fumant et moins fusible que le baryum (Davy). D = 2,54. Conductibilité électrique à 20° : 6,71 (Ag = 100) (voy. *Calcium* [35]).

25-345-1892. — [13] Barthe. J. Pharm. Ch. (5)-**25**-239-1892. — [14] Sœrensen. Z. anorg. Ch. **11**-305-1895. — [15] Pelletier. An. Ch. (1)-**21**-113-1797. — [16] Laborde. J. Pharm. Ch. (5)-**24**-208-1891. — [17] Riche. J. Pharm. Ch. (5)-**25**-14-1892. — [18] Malbec. J. Pharm. Ch. (6)-**1**-104-1895. — [19] Barthe et Falières. J. Pharm. Ch. (5)-**25**-367-1892. — [20] Sœrensen.

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Spectroscopie. — Le chlorure de strontium colore la flamme du gaz en rouge et les raies caractéristiques de la lumière émise sont orangées ($\lambda = 605{,}8$) et bleues ($\lambda = 460{,}7$).

Constantes moléculaires. — Dimension de la molécule

$$1/2\,Sr = 141 \times 10^{-9}\ cm$$ (Jaeger) (voy. *Calcium* [38]).

Volume atomique : 216 ([34]). Pouvoir réfringent des solutions salines (voy. *Calcium* [41]).

Propriétés chimiques. — Le strontium s'oxyde à l'air en se transformant en oxyde. Il semble se combiner moins facilement que le baryum à l'ammoniac liquéfié (Guntz) ([29]).

Lorsqu'on le chauffe, il brûle dans le chlore, le brome, la vapeur d'iode, l'oxygène et la vapeur de soufre (Matthiessen).

Propriétés physiologiques. — L'innocuité du carbonate de strontium, opposée à la toxicité du carbonate de baryum, a été mise en évidence par Pelletier, en 1799 ([15]).

Selon Laborde ([16]), un adulte peut absorber, dans son alimentation journalière, 2 gr de carbonate de strontium par jour, et durant six semaines, sans éprouver aucun trouble. Le chlorure peut être administré sans accidents graves, en injections hypodermiques ou intraveineuses, ou par l'estomac.

Les sels de strontium ont une action diurétique non accompagnée de phénomènes pathologiques et leur introduction, dans l'alimentation, paraît favoriser la nutrition générale ([18]).

Tout en acceptant les données précédentes, Riche ([17]) conseille de prohiber les sels de strontium dans les vins et les mélasses de bouche, en raison des dangers de la présence du baryum, très fréquent dans les sels de strontium ([15]). Le Conseil d'hygiène de Paris a adopté cette conclusion.

On a préconisé l'emploi du bromure de strontium dans l'épilepsie, de l'iodure, dans les affections cardiaques, du nitrate et du lactate dans l'albuminurie.

Action sur les végétaux. — Le chlorure et le bromure sont faiblement toxiques; l'iodure est un poison énergique (voy. *Calcium* [66]).

Caractères et analyse. — Les sels de strontium ne précipitent ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfhydrate d'ammoniaque, ni par l'ammoniaque. Ils précipitent par le carbonate et le phosphate d'ammoniaque en liqueur ammoniacale, par l'oxalate d'ammoniaque en liqueur acétique ou oxalique, par l'acide sulfurique, en liqueur légèrement chlorhydrique, et surtout alcoolique.

La coloration rouge intense qu'ils communiquent à la flamme est un caractère qualitatif sensible, mais que l'on doit vérifier par l'examen spectral, pour éviter toute confusion avec la chaux.

Dosage du strontium. — On précipite les sels de strontium à l'état

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

de carbonate, en évitant un excès de sels ammoniacaux ou à l'état de sulfate, après addition d'alcool. On les pèse sous ces deux formes.

Examen qualitatif d'un mélange de sels de strontium et de calcium [20]. — Procédé de Baubigny [21] : Ajouter, à la solution des chlorures, une solution de sulfate de potassium à $2^{gr},5$ par litre. Le sulfate de strontium précipite par agitation, le sulfate de calcium reste en solution.

Dans les eaux filtrées, verser un grand excès de sel ammoniac et quelques gouttes de ferrocyanure de potassium. S'il y a du calcium, on obtient un précipité de ferrocyanure de potassium-calcium, insoluble dans le sel ammoniac.

Ce procédé, moins sensible que la méthode spectrale, renseigne plus exactement sur les proportions approximatives des deux métaux.

Séparation quantitative du strontium et du calcium [22-24]. — La méthode la plus satisfaisante est celle de Rose, modifiée par Stromeyer, basée sur la différence de solubilité des nitrates, séchés à 130°, dans un mélange d'alcool et d'éther absolus [22]. Le nitrate de calcium se dissout, le nitrate de strontium est insoluble. Chacun des deux sels est ramené à l'état de sulfate et pesé.

Détermination du poids atomique. — Valeurs successives trouvées pour le poids atomique :

87,68. Pelouze [25]. Par dosage du chlore dans le chlorure de strontium.

87,54. Marignac [26]. Par le même procédé, ou transformation du chlorure en sulfate.

87,48. Dumas [27]. Par dosage du chlore dans le chlorure.

87,66. Richards [28]. Par analyse du bromure de strontium.

La Commission internationale des poids atomiques a adopté en 1905 le nombre 87,6.

Applications. — Les composés de strontium, utilisés par les arts, sont l'hydrate, appliqué en sucraterie, et le nitrate, employé en pyrotechnie (feux rouges).

HYDRURE DE STRONTIUM $SrH^2 = 89,62$ (Sr : 97,74; H : 2,25)

Historique. — En chauffant, au rouge, un mélange de strontiane et de magnésium dans un courant d'hydrogène, Winkler avait obtenu une masse grise s'échauffant à l'air, avec dégagement d'hydrogène et décomposant l'eau à froid. Il attribuait à ce produit impur la formule Sr^2H^2 [36].

Z. anorg. Ch. **11**-305-1895. — [21] Baubigny. B. Soc. Ch. (3)-13-326-1895. — [22] Frésénius. Z. anal. Ch. **32**-189-1893. — [24] Browning. Am. J. Sc. **43**-50-1892. — [25] Pelouze. C. R. **20**-1047-1845. — [26] Marignac. Ar. Sc. ph. nat. **1**-218-1858. — [27] Dumas. An. Ch. Ph. (3)-**55**-191-1859. — [28] Richards. Z. anorg. Ch. **8**-253-1895. — [29] Guntz. C. R. **133**-1209-1901. — [30] Hare. J. prakt. Ch. **19**-249-1840. — [31] Hare. J. prakt. Ch. **22**-385-1841. — [32] Bœttger. J. prakt. Ch. **3**-283-1854. — [35] Benno Frantz. J. prakt. Ch. **107**-253-1869. — [34] Matthiessen. J. Chem. Soc. **8**-107-1856. — [35] Borchers et Stockem. Z. Elektroch. **8**-759-1902. — [36] Winkler. Ber. Chem. Gesell. **24**-1975-1891. — [37] H. Gautier. C. R. **133**-1005-1901.

[H. COPAUX.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Préparation. — 1° Action de l'hydrogène sur un alliage de strontium et de cadmium, à haute température (H. Gautier) (37);

2° Action de l'hydrogène sur l'amalgame de strontium (Guntz) (38). L'amalgame de strontium, préparé comme on l'a vu à propos du métal, est chauffé progressivement dans le vide, jusqu'à expulsion du mercure. On laisse alors pénétrer l'hydrogène, qui se combine.

Propriétés physiques. — L'hydrure de strontium est un corps solide, blanc, décomposant l'eau froide.

Propriétés chimiques. — Il est décomposé par les halogènes, mais reste inattaqué par l'oxygène, même à chaud. C'est un puissant réducteur. Il est capable de fixer, en se boursouflant, de l'hydrogène qu'il restitue sous l'action du vide ou d'une élévation de température (H. Gautier) (39). A haute température, l'hydrure de strontium se dissocie. Tension de dissociation à 1000° : 100 millimètres ; à 1100° : 300 millimètres. A 900°, dans le vide, il est lentement décomposé et le métal se volatilise en partie. On peut le décomposer à 1300° dans un courant d'hydrogène, en le chauffant dans un creuset de fer incomplètement couvert. On obtient ainsi du métal, recouvert d'une couche d'hydrure qui le préserve d'une volatilisation trop rapide (40). L'hydrure de strontium est partiellement décomposé par l'azote vers 600° (39). Il réagit à froid sur l'anhydride sulfureux et donne l'hydrosulfite de strontium (Moissan) (40 a).

Chaleur de formation : $Sr\ sol + H^2\ gaz = Sr H^2\ sol + 34\ 700^{cal}$.

FLUORURE DE STRONTIUM $SrF^2 = 125,6$ (Sr : 69,74 ; F : 50,25)

Préparation. — *Fluorure amorphe* : 1° Précipitation du chlorure de strontium par le fluorure de potassium ;

2° Saturation de l'acide fluorhydrique par la strontiane ou son carbonate (41) ;

3° Action de l'acide fluorhydrique gazeux sur le chlorure de strontium à basse température ou sur la strontiane au rouge (voy. *Calcium* [85]).

Fluorure cristallisé : 1° Fusion d'une partie de chlorure de strontium sec avec 4 parties de fluorhydrate de fluorure de potassium. Après lessivage, on obtient le fluorure en cristaux octaédriques (voy. *Calcium* [85]) ;

2° Fusion de deux parties de chlorure de strontium avec une partie de fluorure de sodium et reprise par l'eau (voy. *Calcium* [85 a]) ;

3° Action du fluorure de calcium sur le chlorure de strontium, par voie sèche ou par voie humide (42).

Cristallisation du fluorure amorphe. — 1° On traite une partie de fluorure amorphe par 4 parties de chlorures alcalins au rouge. En même temps que le fluorure cristallise, il se forme un fluochlorure très fin qui,

— (38) Guntz. C. R. **133**-1209-1901. — (39) H. Gautier. C. R. **134**-100-1108-1902. — (40) Guntz. C. R. **134**-838-1902. — (40 a) Moissan. C. R. **135**-653-1902. — (41) Berzélius. An. Ph. Ch. Pogg. **1**-20-1824. — (42) Feldmann. Brevet allemand 44491-1887. — (43) Guntz. An. Ch. Ph. (6)-**3**-57-1884.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

lorsqu'on le reprend par l'eau, reste suspendu dans le liquide (Poulenc); (voy. *Calcium* [85a]);

2° Fusion du sel amorphe avec un mélange de chlorure et de fluorhydrate de fluorure de potassium.

Propriétés. — Le fluorure de strontium cristallise en octaèdres réguliers, de densité 2,44, insolubles dans l'eau froide, à peine solubles dans l'eau bouillante. Il se dissout entièrement dans l'acide chlorhydrique bouillant et l'acide sulfurique le décompose.

Le gaz chlorhydrique le transforme au rouge en chlorure de strontium avec dégagement d'acide fluorhydrique.

Chauffé dans l'air à 1000°, ce corps s'oxyde partiellement.

Chaleur de formation : $Sr + F^2 = SrF^2$ ppté + 225 800 cal ([43]).

CHLORURE DE STRONTIUM $SrCl^2 = 158,5$ (Sr : 55,27 ; Cl : 44,73)

Historique. — Le chlorure de strontium a été décrit, pour la première fois, par Crawford, en 1790.

Préparation. — On l'obtient par dessiccation et fusion du chlorure hydraté dans un courant de gaz chlorhydrique sec. On opère comme pour le chlorure de calcium.

Formation. — 1° Action du chlore sur le strontium métallique;

2° Action du chlore sur l'oxyde de strontium au rouge (voy. *Calcium* [119]);

3° Action du gaz chlorhydrique sur la strontiane à haute température (Chevreul) ([44]).

Propriétés physiques. — Le chlorure de strontium fondu est un verre incolore et transparent (Dumas) ([45]). $D_0^0 = 2,96$ à 3,05 (voy. *Calcium* [89, 121]); la densité au point de fusion est de 2,77 ([46]). PF = 850° à 910° ([47]) (voy. *Calcium* [124, 126]). Chaleur spécifique de 15° à 98° : 0,1199 (voy. *Calcium* [92]).

Propriétés chimiques. — Chaleur de formation :

$Sr + Cl^2 = SrCl^2$ anhydre + 184 700 cal (voy. *Calcium* [171a]).

Le chlorure de strontium réagit sur le brome; la quantité de chlore expulsée par le brome est d'autant plus forte que la température est plus élevée (Potilitzin) ([48]).

Il s'oxyde au contact de l'air, en perdant du chlore à sa température de fusion et devient alcalin. Il est décomposé par la vapeur d'eau surchauffée, avec départ d'acide chlorhydrique ([49]). Le magnésium le réduit au rouge avec moins d'énergie que dans le cas du chlorure de calcium (voy. *Calcium* [150]).

— ([44]) Chevreul. An. Ch. Ph. (2)-**18**-62-1821. — ([45]) Dumas. An. Ch. Ph. (3)-**55**-192-1859. — ([46]) Quincke. An. Ph. Ch. Pogg. **138**-141-1869. — ([47]) Braun. An. Ph. Ch. Pogg. **154**-190-1875. — ([48]) Potilitzin. Ber. Chem. Gesell. **7**-733-1874; **8**-766-1875. — ([49]) Kraus. An. Ph. Ch. Pogg.

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le chlorure de strontium absorbe l'ammoniac sec en se transformant en une poudre volumineuse de formule approximative : $SrCl^2, 8AzH^3$. Ce corps perd rapidement l'ammoniac qu'il renferme, sous l'action de la chaleur (voy. *Calcium*[137]).

Action de l'eau sur le chlorure de strontium anhydre. — Le chlorure de strontium est avide d'eau, quoique à un degré moindre que le chlorure de calcium. Il se dissout en se combinant avec élévation de température. $SrCl^2$ + eau : $+11.140 + 0,074,6\,(t-15)^{cal}$.

100 parties d'eau dissolvent à 0° les quantités suivantes de :

$SrCl^2$: 44,2 (Mulder), 45,8 (Poggiale), 45,1 (Kremers), 44,3 (Engel).

Solubilité à diverses températures : 100 parties d'eau dissolvent :

à 0°	44,2 $SrCl^2$	50°	74,4 $SrCl^2$	90°	96,2 $SrCl^2$
10°	48,3	60°	83,1	100°	101,9
20°	55,9	65°	87,5	110°	109,1
30°	60	70°	89,6	118°,8	116,5
40°	66,7	80°	92,4	(Voy. *Calcium* 131 à 136).	

Action de l'acide chlorhydrique. — La solubilité dans l'acide chlorhydrique est inférieure à la solubilité dans l'eau. Tandis que, 100 gr. d'eau à 17°, dissolvent environ 50 gr. de chlorure anhydre, une égale quantité de solution à 60 d'acide pour 100 gr. d'eau n'en dissout plus que 2 gr. (voy. *Calcium*[137]).

Quantités de chlorure anhydre contenues dans 10 cmc de solution saturée, en présence de quantités variables d'acide chlorhydrique :

$SrCl^2$	HCl	$SrCl^2$	HCl
51,6	0	22	28,87
44,8	6,1	14	37,25
37,85	12,75	4,25	52,75
27,2	23,3		

Voy. *Calcium*[150]).

Solubilité dans l'alcool : Le chlorure de strontium anhydre est peu soluble dans l'alcool; une partie de sel se dissout :

dans 116,4 parties d'alcool à 99,3 pour 100, à la température de 14°,5;

dans 162 parties d'alcool à 99,3 pour 100, à la température de l'ébullition (Fresénius) ([50]).

Solubilités dans l'alcool à diverses concentrations ([50a]) :

100 parties d'alcool de densité	0,9904	0,9851	0,9726	0,9665	0,9528	0,939	0,9088	0,8464	0,8522
dissolvent : $SrCl^2$	49,8	47	39,6	35,9	30,4	26,8	19,2	4,9	3.2

Hydrates de Chlorure de strontium. — On connaît deux sels isolables, l'un à 2, l'autre à 6 molécules d'eau ([51]). Selon Parreau, il existerait en outre un hydrate à $1,5H^2O$ ([51]).

Chlorure de strontium bihydraté $SrCl^2.2H^2O = 194,5$.

43-138-1858. — ([50]) Fresénius. An. Ch. Pharm. Liebig **59**-127-1846. — ([50a]) Gérardin. An. Ch. Ph. (4)-**5**-157-1865. — ([51]) Parreau. An. Ph. Ch. Wied. **1**-55-1877. — ([52]) Etard. C. R.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Préparation. — 1° Refroidissement d'une solution chlorhydrique chaude de chlorure anhydre (Ditte) (voy. *Calcium* [137]);

2° Déshydratation de l'hexahydrate sous l'action de l'acide chlorhydrique concentré ou action d'un courant de gaz chlorhydrique sur une solution aqueuse saturée de chlorure de strontium;

3° Entre 90° et 150°, les solutions aqueuses de chlorure déposent toujours du bihydrate par évaporation (Étard) ([52]).

Propriétés — Sel incolore, légèrement déliquescent, cristallisé en paillettes hexagonales (voy. *Calcium* [137]).

Solubilité dans l'eau à diverses températures (Lehmann) ([53]) :

0	10	20	60	100	118,8 (voy. *Calcium* [153])
60,3	66,6	75,5	126	162,9	207

CHLORURE DE STRONTIUM HEXAHYDRATÉ $SrCl^2.6H^2O = 266,5$

Préparation. — 1° Saturation de l'acide chlorhydrique par la strontiane ou son carbonate, et cristallisation.

L'acide chlorhydrique, liquéfié par compression et abaissement de température, dissout le carbonate de strontium sans dégagement gazeux (Gore) (voy. *Calcium* [120]);

2° Action du carbonate de strontium sur le chlorure de calcium ou de magnésium à haute température, puis lixiviation ([55]);

3° Action du sulfure de strontium sur le chlorure de calcium, dans une atmosphère de gaz carbonique. On obtient du carbonate de calcium et du chlorure de strontium qu'on extrait comme précédemment ([56]);

4° Réduction de la célestine par le charbon, en présence de chlorure et de carbonate de chaux. Il se fait, dans ces conditions, du chlorure de strontium, du sulfure et du sulfate de calcium (Mactear) ([57]).

Les solutions de chlorure de strontium, au-dessous de 40°, déposent uniquement de l'hexahydrate ([52]).

Propriétés physiques. — Sel incolore, de saveur amère, cristallisé en longues aiguilles hexagonales, isomorphes avec le chlorure de calcium hexahydraté (Marignac) ([58] [59]).

D = 1,92 à 2 (voy. *Calcium* [89, 121, 165]) PF = 112° (voy. *Calcium* [168]).

Tension relative de déliquescence à 20° : $11^{mm},5$ de mercure ([63]).

Tension relative d'efflorescence à 20° : $5^{mm},6$ de mercure.

Solubilité : voir Sel anhydre.

La dissolution de l'hexahydrate dans l'eau se fait avec absorption de chaleur : (— 750 [cal]) (voy. *Calcium* [128]).

113-854-1891. — ([53]) Lehmann. Z. Kryst. **8**-437-1884. — ([54]) Andreæ. Z. phys. Ch. **7**-241-1891. — ([55]) Wackenroder. Polyt. J. Ding. **262**-143-1886. — ([56]) Wackenroder. Polyt. J. Ding. **253**-440-1884. — ([57]) Mactear. Polyt. J. Ding. **262**- 288-1886. — ([58]) Marignac. An. Mines (5)-**9**-5-1856. — ([59]) Lehmann. Z. Kryst. **8**-437-1884. — ([60]) Gerlach. Z. anal. Ch. **8**-283-1869. — ([61]) Kremers. An. Ph. Ch. Pogg. **92**-499-1854. — ([62]) Legrand. An. Ch. Ph. (2)-**59**-456-1835. — ([63]) Lescœur. C. R. **103**-1260-1886. — ([64]) F. Kohlrausch. An. Ph. Ch. Wied. **6**-1-145-1879. —

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Poids spécifique des solutions. A 15° ([60]) :

$SrCl^2$ dans 100 parties de solution	5	10	15	20	25	30	33,3
p. s.	1,045	1,093	1,434	1,990	1,258	1,322	1,365

Point d'ébullition des solutions : ([61, 62]) (voy. *Calcium* ([176]) :

$SrCl^2$ dans 100 parties d'eau	20	40	60	81	105	126	150	175	205	254
t.	101°	102	103	104	105	106	107	108	109	110
$SrCl^2$	310	450	650	810						
t.	112°	114	116	117						

Conductibilité calorifique (voy. *Calcium*[187]) pour $H^2O = 100$, $C = 94,6$ pour une solution à 25 pour 100 de chlorure anhydre.

Conductibilité électrique à 18° :

$SrCl^2$ pour 100 de solution	=	5	10	20	22
C	=	4520.10^{-9}	829.10^{-8}	1598.10^{-8}	1480.10^{-8}

Abaissement du point de congélation : 1 pour 100 de sel cristallisé abaisse le point de congélation de 0°,12 ([65]).

On trouvera, dans les tables de Landolt et Bœrnstein, d'autres constantes physiques particulières : viscosité, cohésion, compressibilité des solutions.

Propriétés chimiques. — Action du brome et de l'iode. — Une dissolution concentrée de chlorure de strontium (40 pour 100) dissout trois fois autant de brome que l'eau pure, et l'abandonne par dilution et passage d'un courant d'air. Cette même liqueur dissout neuf fois autant d'iode que l'eau pure, et la réaction est exothermique dans les deux cas.

Il se fait un perbromure et un periodure de chlorure, en même temps qu'une substitution secondaire d'une très petite quantité de chlore par le brome ou l'iode (Berthelot) ([66]).

Applications. — On a proposé l'emploi du chlorure de strontium pour la purification des jus sucrés (Kottman) ([67]).

BROMURE DE STRONTIUM $SrBr^2 = 247,5$ (Sr : 35,39 ; Br : 64,60)

Préparation — Dessiccation et fusion du bromure cristallisé dans un courant de gaz bromhydrique.

Propriétés. — Sel incolore fusible, sans décomposition ([68]), à 650° (voy. *Calcium*[91]). $D = 3,9$ ([68]) (voy. *Calcium*[207]).

Chaleur de formation : $Sr + Br^2_{liq} = SrBr^2_{sol} + 158\,100^{cal}$ ([171 a]).

Chaleur de dissolution : $SrBr^2$ + eau : $16\,100^{cal}$.

Il absorbe l'ammoniac en formant une combinaison : $2SrBr^2 . AzH^3$ (voy. *Calcium*[210]).

([65]) Rüdorff. An. Ph. Ch. Pogg. **145**-618-1872. — ([66]) Berthelot. C. R. **100**-761-1885. — ([67]) Kottman. Polyt. J. Ding. **245**-395-1882. — ([68]) Favre et Valson. C. R. **77**-579-1873. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Il se combine à l'alcool en s'y dissolvant : la liqueur alcoolique abandonne par évaporation des cristaux orthorhombiques : $2\,SrBr^2.5\,C^2H^6O$ ([69]).

Hydrates de bromure de strontium. — La méthode calorimétrique démontre, selon Thomsen ([70]), l'existence de quatre hydrates, à 1, 2, 5, 6 molécules d'eau.

D'après Lescœur ([71]), le mono- et l'hexahydrate sont seuls indiscutables.

BROMURE DE STRONTIUM HEXAHYDRATÉ $SrBr^2.6H^2O$

Préparation. — Saturation de l'acide bromhydrique par la strontiane ou son carbonate (voy. *Calcium* [214]).

Propriétés. — Ce sel cristallise isomorphiquement avec le chlorure correspondant (voy. *Calcium* [210]). Il est inaltérable à l'air, fusible dans son eau de cristallisation ([72]). D = 2,358 ([68]).

Tension d'efflorescence à 20° : $1^{mm},8$ ([63]).

Solubilité dans l'eau à diverses températures : 100 parties d'eau dissolvent :

à	0	20	38	59	83	110° (voy. *Calcium* [132])
$SrBr^2$	87,7	99	112	133	182	250

Poids spécifique des solutions à 19°,5 :

$SrBr^2$ %	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50 (voy. *Calcium* [220])
	1,046	1,094	1,146	1,204	1,266	1,332	1,41	1,492	1,59	1,694

La vitesse de transposition, entre le bromure de strontium dissous et le chlorure d'argent précipité, a été mesurée par Potilitzin ([73]).

IODURE DE STRONTIUM $SrI^2 = 341,3$ (Sr : 25,66 ; I : 74,34).

Préparation. — Dessiccation et fusion, dans un courant de gaz iodhydrique, de l'iodure cristallisé (Tassilly) (voy. *Calcium* [223]).

Formation. — 1° Action de l'iode sur le strontium (Bunsen et Mathiessen) ;

2° Action de l'iode sur l'oxyde de strontium. L'iodure de strontium ainsi formé est mélangé d'iodate (Gay-Lussac) ([74]).

Propriétés. — Sel blanc déliquescent. D = 4,415 (voy. *Calcium* [207]) FP = 507° (voy. *Calcium* [91]).

Chaleur de formation : $Sr + I^2_{sol} = SrI^2_{sol} + 112\,500^{cal}$ (voy. *Calcium* [225]).

Chaleur de dissolution : SrI^2 + eau..... : 20 500 cal.

Ce corps, fondu au contact de l'air, s'oxyde avec perte d'iode (voy. *Calcium* [222]).

([69]) Fonzes-Diacon. J. Pharm. Ch. (6)-1-59-1895. — ([70]) Thomsen. J. prakt. Ch. 18-44-1878. — ([71]) Lescœur. An. Ch. Ph. (6)-19-553-1890. — ([72]) Lœwig. An. Ph. Ch. Pogg. 14-485-1828. — ([73]) Potilitzin. J. Soc. Russe 479-1883. — ([74]) Gay-Lussac. An. Ch. Ph. (1)-91-5-1814.

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

IODURE DE STRONTIUM CRISTALLISÉ $SrI^2.6H^2O$ ou $7H^2O$

Préparation. — 1° Saturation de l'acide iodhydrique par le carbonate de strontium (voy. *Calcium* [225]);

2° Il se prépare encore par les divers moyens indirects énoncés à propos de l'iodure de calcium.

Propriétés. — Sel cristallisé en tables hexagonales ([75]), incolores, déliquescentes, très solubles dans l'eau. Obtenu par cristallisation de sa dissolution à 60°, il renferme, selon Tassilly, $7H^2O$.

Ce sel, bien pur, se conserve sans altération dans un flacon bouché, en présence d'une petite quantité de bicarbonate de soude (Mansier) ([76]).

Il est soluble dans l'eau avec absorption de chaleur (-4470^{cal}) (voy. *Calcium* [225]).

Solubilités à diverses températures : 100 parties d'eau dissolvent :

à	0	20	40	70	100°	(voy. *Calcium* [152]
SrI^2	164	179	196	250	370	

Poids spécifiques des solutions à 19°,5 :

SrI^2 %	5	10	20	30	40	50	60	65 (voy. *Calcium* [225]
	1,045	1,091	1,200	1,330	1,491	1,695	1,955	2,150

L'iodure de strontium s'unit à l'iodure de plomb, en donnant des cristaux cubiques d'un sel double : $2PbI^2.SrI^2.7H^2O$.

Periodure de strontium $SrI^5.15H^2O$. — L'iodure de strontium cristallisé, conservé sans précaution spéciale, se décompose peu à peu spontanément. Il devient rouge et les solvants de l'iode ne se colorent pas lorsqu'on les agite avec ces cristaux altérés.

En outre, la solution aqueuse rouge de ces cristaux se décolore difficilement, sous l'action de ces mêmes réactifs, alors qu'ils s'emparent instantanément de l'iode dissous dans l'eau pure ([76]).

Ces indices tendent à prouver l'existence d'un periodure de strontium.

Un triiodure résulte, en effet, selon Mosnier (voy. *Calcium* [251]), de la décomposition spontanée, au sein de son eau mère, de l'iodure mixte de plomb et de strontium. On l'obtient encore par action directe de l'iode sur une solution concentrée d'iodure de strontium.

Corps cristallisé, non analysé, qui ne bleuit pas l'empois d'amidon et ne colore pas l'éther.

PROTOXYDE DE STRONTIUM $SrO = 103,6$ (Sr : 84,56; O : 15,44)

Préparation. — 1° Calcination du nitrate de strontium au rouge;

2° Calcination du carbonate de strontium. La décomposition totale se fait à température plus élevée que celle du carbonate de calcium.

— ([75]) Croft. J. prakt. Ch. **68**-402-1856. — ([76]) Mansier. J. Pharm. Ch. (6)-**14**-404-1901.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Cristallisation de l'oxyde de strontium.

1° Décomposition très lente du nitrate. — L'opération, exécutée dans un creuset de porcelaine, donne un oxyde cristallin, moins bien formé que dans le cas de la chaux. Il se présente en cristaux cubiques de 2 millimètres de long, de densité 4,75 (77) (Brügelmann) (voy. *Calcium*[235]);

2° Cristallisation par fusion. — L'oxyde de strontium fond plus facilement que la chaux. Sous l'action d'un arc de 70 volts et 350 ampères, on obtient un liquide transparent qui, par refroidissement, se prend en une masse confuse de cristaux (voy. *Calcium*[236]).

Propriétés physiques. — L'oxyde de strontium ou strontiane anhydre, obtenu par calcination rapide du nitrate, est une masse blanche amorphe, fusible à la température de l'arc. Sa densité varie de 4 (Davy) à 4,6 (Filhol) (121).

Propriétés chimiques. — Chaleur de formation : $Sr + O = SrO_{anh} + 131\,200^{cal}$ (171 a).

Action du gaz sulfhydrique sec. — Cette action est nulle à la température ordinaire, mais s'opère à chaud avec formation d'oxysulfure, $2SrS, SrO$ et séparation de soufre (voy. *Calcium*[247]).

Action du gaz sulfureux sec. — Ce gaz n'est absorbé que vers 250°, avec formation de sulfite de strontium SO^3Sr. (voy. *Calcium*[248]).

Action du gaz carbonique sec. — Elle est nulle à froid (78). A la chaleur d'une lampe à alcool, le gaz est fixé avec incandescence, et la température peut s'élever à 1050°. Il ne se fait pas de carbonate neutre par synthèse directe (voy. *Calcium*[258]).

Action de l'eau. — La strontiane s'hydrate avec énergie et se dissout :

$$SrO + \text{eau} = SrO^2H^2{}_{diss.} + 27\,200^{cal}\ (128).$$

Action du gaz chlorhydrique et du chlorhydrate d'ammoniaque. — La fixation de l'acide et la mise en liberté d'ammoniac s'amorcent à la même température, soit 180°-200° (Isambert) (79).

OXYDE DE STRONTIUM HYDRATÉ $SrO^2.H^2.8^{4/2}O$ ou $9^{4/2}O$

Préparation. — 1° Action de l'eau sur l'oxyde de strontium;

2° Déplacement d'un sel de strontium par la baryte. On opère en solution chaude; par refroidissement, la strontiane hydratée cristallise (80).

Procédés industriels. — 1° Décomposition du sulfure par la vapeur d'eau surchauffée, à 500-600° (81);

2° Oxydation du sulfure par un courant d'air en présence de boue de manganèse (82 et 80). La majeure partie du sulfure se transforme en hydrate et le reste en hyposulfite insoluble et soufre. On fait cristalliser l'hydrate dans la liqueur décantée;

— (77) Brügelmann. Z. anal. Ch. **29**-126-1890. — (78) Scheibler. Ber. Chem. Gesell. **19**-1973-1886. — (79) Isambert. C. R. **100**-857-1885. — (80) Claus. J. Soc. Chem. Ind. 1884. — (81) Ziomczynski. B. Soc. Enc. 1883. — (82) Pattinson. Brevet anglais 16 989. — (83) Trachsel.

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

3° Traitement du sulfure par une solution de soude ([83, 88]), ou par un lait d'oxyde de zinc ([84]);

4° Calcination du carbonate dans la vapeur d'eau surchauffée ([85]);

5° Électrolyse du chlorure de strontium avec une anode de fer ([86]);

6° Réaction du charbon et de l'oxyde de fer sur la célestine à haute température. Il se forme du sulfure de fer et de l'oxyde de strontium qu'on extrait par lessivage ([87]);

7° Action du charbon sur un mélange de sulfates de strontium et de sodium. Il se fait directement du sulfure de sodium et de l'oxyde de strontium ([89]);

8° On a proposé de solubiliser les résidus strontifères par réaction du chlorhydrate d'ammoniaque sous pression ([90]).

Composition. — L'hydrate cristallisé, qu'on obtient par refroidissement ou évaporation des solutions de strontiane, a pour formule : $SrO^2H^2.8H^2O$ ([91 à 95]), ou $SrO^2H^2.9H^2O$ ([96-97]). Il se transforme aisément en monohydrate $SrO^2H^2.H^2O$ lorsqu'on l'abandonne dans le vide sec ([98]) ([100]) ou lorsqu'on le chauffe à 50° ([99]).

Ce monohydrate, séché dans le vide sec à 110°, est converti lui-même en hydroxyde SrO^2H^2 ([93, 101]).

En outre, il existerait deux autres hydrates instables, l'un à $7H^2O$ (Müller-Erzbach) ([102]), et l'autre, à plus de $8H^2O$ (Lescœur) ([100]).

Tensions de ces hydrates :

	$SrO^2H^2.8H^2O$;	$SrO^2H^2 + 2$ à $7H^2O$;	$SrO^2H^2.H^2O$.
à 15° ([102])	9mm,4	3mm,2	0
à 100° ([100])	—	—	559mm

Propriétés physiques. — Cristaux tétragonaux ([106]), solubles dans l'eau. — D. de $SrO^2H^2 = 3,625$ ([121]); D de $SrO^2H^2.8H^2O = 1,396$.

Solubilités dans l'eau à diverses températures. 100 parties de solution contiennent en grammes ([103]) :

à $t°$	SrO	$SrO^2.H^2.8H^2O$	t	SrO	$SrO^2H^2.8H^2O$
0	0,35	0,90	55	2,54	6,52
5	0,41	1,05	60	3,05	7,77
10	0,48	1,23	65	3,62	9,29
15	0,57	1,46	70	4,35	11,16
20	0,68 ([104])	1,74	75	5,30	13,60
25	0,82	2,10	80	6,56	16,83
30	1	2,57	85	9	23,09
35	1,22	3,13	90	12	30,78
40	1,48	3,80	95	15,15	38,86
45	1,78	4,57	100	18,60	47,71
50	2,13	5,46	101,2	19,40	49,75

Polyt. J. Dingl. **262**-287-1886. — ([84]) De Lalande. Brevet allemand 41 991-1889. — ([85]) Jacquelain. An. Ch. Ph. (3)-**32**-421-1851. — ([86]) Taquet. Brevet allemand 71 783. — ([87]) Niewerth. Brevet allemand 24 508-1882. — ([88]) Moody. Brevet anglais 2259-1883. — ([89]) Mactear. Polyt. J. Ding. **162**-287-1861. — ([90]) H. et W. Patacky. Brevet allemand 84 290-1895. — ([91]) Souchay et Lenssen. An. Chem. Pharm. Liebig **99**-45-1856. — ([92]) Filhol. J. Pharm. Ch. (3)-**7**-271-1845. — ([93]) Bloxam. J. Chem. Soc. **13**-48-1861. — ([94]) Thomsen. Ber. Chem. Gesell. **16**-2615-1883. — ([95]) Smith. Ph. Mag. 87-1836. — ([96]) Philipps. J. Pharm. Ch. (2)-**21**-150-1835. — ([97]) Berthelot. C. R. **76**-1110-1873. — ([98]) Heyer. Ber. Chem. Gesell. **19**-2684-1886. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Chaleur de dissolution : SrO^2H^2, aq. crist. + eau : — 14600 cal (voy. *Calcium* [128]).

Action de la chaleur. — L'hydrate de strontiane cristallisé est d'abord transformé en hydroxyde. Après une heure de calcination, ce dernier contient à 590°, 3 % de SrO; à 650°, 14 % de SrO. A 710°; il est entièrement converti en oxyde anhydre [101].

Propriétés chimiques. — L'hydrate de strontiane est une base biacide énergique.

Action du chlore. — Le chlore est sans action sur l'hydroxyde sec (SrO^2H^2), mais il convertit les hydrates cristallisés en chlorate et chlorure, accompagnés d'une petite quantité d'hypochlorite [105].

Action de l'acide carbonique. — L'acide carbonique ne réagit pas sur l'hydroxyde sec. Lorsqu'il contient une petite quantité d'eau, il se fait une absorption limitée [108], avec formation de carbonate basique hydraté (Finkener) [99, 109].

L'hydrate $SrO^2H^2.H^2O$ absorbe le gaz carbonique jusqu'à transformation complète en carbonate (Heyer) [98].

Action des liqueurs sucrées. — La strontiane est soluble dans les solutions de sucre. Sa solubilité est proportionnelle à la teneur en sucre et, contrairement au cas du calcium et du baryum, elle augmente avec la température.

100 gr. d'une solution à 10 gr. de sucre renferment :

à	SrO	$SrO^2H^2.8H^2O$ [107]
3°	1,21 gr.	3,10 gr.
15°	1,41	3,79
24°	1,87	4,79
40°	3,55	9,10

La liqueur précipite à l'ébullition.

Applications. — La strontiane est employée à l'extraction du sucre des mélasses. Cette application, proposée par Dubrunfaut, en 1849, a été reprise par Scheibler [110].

Elle repose sur la formation, dans les solutions de sucre, d'un saccharate distrontique insoluble à l'ébullition. Ce sel, mis en suspension dans l'eau et traité par l'acide carbonique, se transforme en carbonate de strontium insoluble, tandis que le sucre est mis en liberté. Cette décomposition est favorisée par une élévation de pression.

L'avantage de la strontiane sur la baryte, dans cette application, est de précipiter très complètement le sucre, d'être facilement régénérée de son

[99] Finkener. Ber. Chem. Gesell. **19**-2958-1886. — [100] Lescœur. Chem. Gesell. An. Ch. (6)-**19**-65-1890. — [101] Herzfeld et Stiepel. Znd. Ver. Rubz. Ind. 853-1898. — [102] Müller-Erzbach. Ber. Chem. Gesell. **20**-1628-1887. — [103] Scheibler. Z. Ver. Rubz. Ind. **49**-257-1881. — [104] Bineau. C. R. **41**-509-1855. — [105] Kœnigel-Weisberg. Ber. Chem. Gesell. **12**-346-511-1879. — [106] Von Foullon. Z. Kryst. **12**-531-1887. — [107] B. Chim. Sucr. Dist. 259-1885. — [108] Scheibler. Ber. Chem. Gesell. **19**-1982-1886. — [109] Heyer. Ber. Chem. Gesell. **19**-3222-1886. — [110] Scheibler. Z. Ver. Rubz. Ind. **8**-49-1882. — [111] De Forcrand. C. R.

[*H. COPAUX*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

carbonate et de n'être pas toxique. Par contre, elle est d'un prix plus élevé et ses gisements s'épuisent rapidement.

Bioxyde de strontium SrO^2 (?). — La strontiane anhydre n'absorbe pas l'oxygène et ne s'oxyde pas par le chlorate de potasse (voy. *Calcium*[296]).

On obtient un peroxyde anhydre en chauffant l'hydrate de bioxyde de strontium à 150°, dans un courant d'air sec (voy. *Calcium* [298]). C'est une poudre amorphe, blanche, à peine soluble dans l'eau, insoluble dans l'ammoniaque, soluble dans les acides dilués, décomposable au rouge.

Chaleur de formation : $SrO_{sol} + O^{gaz} = SrO^2_{sol} + 10\,875^{cal}$ (de Forcrand) ([111]).

Il ne semble pas qu'on ait obtenu, par aucun moyen, un corps rigoureusement anhydre et de formule SrO^2.

BIOXYDE DE STRONTIUM HYDRATÉ

Historique. — Ce corps a été découvert par Thénard, en 1818 (voy. *Calcium*[297]).

Préparation. — Action de l'eau oxygénée sur l'eau de strontiane : précipité cristallisé en paillettes nacrées (Thénard).

Composition. — Il existe plusieurs hydrates de bioxyde de strontium à 8,10 et 12 molécules d'eau (Conroy) (voy. *Calcium*[299]). Le plus fréquent est l'octohydrate, mais, entre 8 et 10 H^2O, il est difficile de préciser la composition de ce corps (de Forcrand).

Propriétés. — L'hydrate de bioxyde de strontium cristallisé est quadratique et isomorphe des composés de calcium et de baryum correspondants. Séché dans le vide, il ne perd pas complètement son eau, mais perd un peu d'oxygène. Il en est de même à 150°, à l'air ([111]).

Chaleur de formation : $SrO^2_{so} + 9H^2O_{liq} = SrO^2\,9H^2O_{sol} + 20\,480^{cal}$.

Le bioxyde de strontium anhydre a donc, pour l'eau, une affinité plus grande que le bioxyde de baryum, tandis que la strontiane a, pour l'oxygène, moins d'affinité que la baryte. L'hydrate précipité forme, avec l'eau oxygénée, une combinaison très instable, non isolée (Schœne) ([112]).

Oxychlorure de strontium $SrCl^2.SrO.9H^2O$. — **Préparation.** — On fait une liqueur saturée à froid de chlorure de strontium cristallisé et d'hydrate de strontiane. A 250 gr. de ce liquide, on ajoute 10 gr. de strontiane caustique bien pulvérisée, on chauffe quelques instants, on filtre (André) (voy. *Calcium*[309]).

Composition. — Il existe plusieurs hydrates d'oxychlorure de strontium; le plus stable résulte des conditions de préparation précédentes et renferme 9 molécules d'eau.

Propriétés. — Belles lamelles transparentes, très altérables par l'eau

130-1017-1900. — ([112]) Schœne. An. Chem. Pharm. Liebig **192**-281-1878. — ([113]) Millon.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

froide, l'alcool et l'acide carbonique. Séché dans le vide, ce corps perd 54,19 pour 100 d'eau et se transforme en monohydrate.

Chaleur de formation : $SrCl^2 + SrO + 9H^2O_{liq} : 48\,880^{cal}$.

Chlorure de strontiane. —Le composé, correspondant au chlorure de chaux est à peu près inconnu. On sait pourtant que le chlore ne se fixe pas sur l'hydroxyde de strontium sec et qu'il convertit les hydrates à 5 et 8 molécules d'eau de cristallisation en chlorure et chlorate de strontium, mélangés d'un peu d'hypochlorite ([105]).

Chlorite de strontium $SrCl^2O^4, xH^2O$. — Saturation de l'acide chloreux par l'hydrate de strontiane.

La liqueur, évaporée dans le vide, donne un sel déliquescent, moins décomposable à froid que le chlorite de baryum, détruit à 208° en chlorate et chlorure (Millon) ([113]).

CHLORATE DE STRONTIUM $SrCl^2O^6 = 254,5$ (Sr : 34,42; Cl : 27,85 ; O : 57,72)

Historique. — Ce sel a été préparé pour la première fois par Vauquelin ([114]).

Préparation. — Saturation de l'acide chlorique par le carbonate de strontium et cristallisation dans le vide ([114]) (voy. *Calcium* [571]).

Formation. — Action du chlore sur l'eau de strontiane ou sur le carbonate de strontium en suspension dans l'eau chaude.

Propriétés. — Gros cristaux pyramidaux anhydres, déliquescents, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Potilitzin ([115]) le décrit sous la forme d'octaèdres rhombiques, anhydres, transparents, inaltérables à l'air, formant aisément des solutions sursaturées. Ce sel se décompose à chaud, il perd de l'oxygène à 290°. Quand 10 pour 100 d'oxygène ont disparu, il commence à fondre.

La décomposition engendre, au début, du perchlorate, puis, lorsque les trois quarts du chlorate sont transformés en perchlorate, la conversion en chlorure commence.

Chlorate de strontium hydraté. — Une solution de chlorate saturée à chaud dépose, à 10°, des paillettes probablement monocliniques.

A — 40°, une liqueur à 59 pour 100 dépose des aiguilles qui, portées dans une solution à 64 pour 100, refroidie à — 20°, s'accroissent en prismes rhombiques. Ces prismes, rapidement altérables à température ordinaire, renferment 3 molécules d'eau ([115]).

Un pentahydrate, en petits cristaux altérables à l'air, a été signalé par Souchay ([116]).

Perchlorate de strontium. — En saturant par la strontiane

An. Ch. Ph. (3)-**7**-327-1843. — ([114]) Vauquelin. An. Ch. (1)-**95**-97-1815. — ([115]) Potilitzin. J. Soc. ph. ch. Russe 451-1889. — ([116]) Souchay. An. Chem. Pharm. Liebig. **102**-381-1857. —

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

une solution d'acide perchlorique, on obtient, après évaporation, une masse cristalline déliquescente, soluble dans l'alcool (voy. *Calcium* [374]). Ce composé prend aussi naissance dans la calcination du chlorate de strontium, à 400° ([115]).

Oxybromure de strontium $SrBr^2.SrO.9H^2O$ (voy. *Calcium* [325]).

Préparation. — Action de la strontiane sur le bromure de strontium. Dissoudre à froid 300 gr. de bromure de strontium cristallisé dans 250 gr. d'eau, ajouter 50 gr. de strontiane cristallisée et faire bouillir. Filtrer chaud. Par refroidissement, on obtient des cristaux qu'on essore à l'abri de l'acide carbonique.

Propriétés — Ce corps n'est pas hygroscopique comme le bromure ; il s'altère par l'eau et l'acide carbonique.

Chaleur de formation : $SrBr^2 + SrO + 9H^2O_{liq} : 54550^{cal}$.

A 120°, il perd 6 molécules d'eau en se transformant en hydrate inférieur : $SrBr^2.SrO.3H^2O$.

Hypobromite de strontium. — Ce corps, à peu près inconnu, résulte probablement de l'action du brome sur l'eau de strontiane à froid (Balard) (voy. *Calcium* [206]).

Bromate de strontium $SrBr^2O^6.H^2O$. — **Préparation.** — Saturation de l'acide bromique par le carbonate de strontium, puis évaporation (Rammelsberg) ([117]).

Formation. — Action du brome sur l'eau de strontiane à chaud. Le bromate de strontium est alors accompagné de bromure dont il est difficile de le séparer (voy. *Calcium* [375]).

Propriétés. — Petits cristaux rhombiques, brillants, isomorphes avec le chlorate de strontium, stables à l'air et solubles dans 3 parties d'eau. $D = 3{,}775$. Ce sel ne perd pas d'eau dans le vide sec, mais il se déshydrate à l'air à 120°. Il se décompose à partir de 240°, avec départ d'oxygène et de brome, et formation d'un résidu d'oxyde et de bromure de strontium. Cette décomposition comporte deux maxima de rapidité ([118]).

Oxyiodure de strontium $2SrI^2.5SrO.30H^2O$ (voy. *Calcium* [225]). — Action de la strontiane sur l'iodure de strontium. On fait une solution saturée à froid d'hydrate de strontiane et, à 100 cm^3 de cette solution, on ajoute 100 gr. d'iodure cristallisé. On fait bouillir quelque temps jusqu'à réduction du volume au tiers, puis on filtre à chaud. Il se dépose avec un rendement extrêmement faible de fines aiguilles d'oxyiodure.

IODATE DE STRONTIUM $SrI^2O^6.H^2O$

Préparation. — 1° Action d'un iodate alcalin sur le nitrate de strontium en liqueurs étendues et bouillantes (voy. *Calcium* [383–384]).

([117]) Rammelsberg. An. Ph. Ch. Pogg. **52**-87-1841. — ([118]) Potilitzin. J. Soc. ph. ch. Russe 454-1890.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Par refroidissement, il se dépose des cristaux blancs et opaques, longs de 3 à 4 mm. Si le mélange se fait en présence d'un excès d'acide nitrique ou si l'on fait recristalliser la dissolution nitrique d'iodate, on obtient des petits cristaux du même sel;

2° Saturation de l'acide iodique par le carbonate de strontium.

Formation. — Action de l'iode sur l'eau de strontiane bouillante.

Composition. — Selon Rammelsberg, le sel, cristallisé de ses dissolutions froides, est un hexahydrate, et le sel obtenu à la température ordinaire est un monohydrate. En outre, lorsqu'on évapore la solution nitrique entre 70° et 80°, le sel se dépose à l'état anhydre en petits cristaux transparents rhomboïdaux (Ditte).

Propriétés. — L'iodate de strontium hydraté est peu soluble dans l'eau. Une partie se dissout dans 342 parties d'eau à 15° et dans 100 parties à 100°. Il est insoluble dans l'acide sulfurique et décomposé par l'acide chlorhydrique avec déplacement de chlore.

La chaleur le déshydrate à 180°, puis le décompose en une masse blanche contenant de l'iode, et de composition variable.

Periodate monostrontique $Sr\,I^2O^8.6\,H^2O$. — Par dissolution du carbonate de strontium dans l'acide periodique en excès et cristallisation à froid, on obtient de gros cristaux monocliniques répondant à la formule précédente. Ils se dissolvent dans l'eau en lui communiquant une réaction acide. Ils deviennent anhydres à 160° et se détruisent avec explosion à une température plus élevée (voy. *Calcium*[388]) ([119]).

Periodate bistrontique $Sr^2I^2O^9.3\,H^2O$, ou $4\,H^2O$. — Ce composé se forme lorsque, dans la préparation précédente, l'acide est presque entièrement saturé par le carbonate de strontium. Une partie de ce sel précipite, l'autre se sépare ensuite par évaporation en croûtes cristallines blanches. Le periodate bistrontique est insoluble dans l'eau et perd, à 200°, 3,72 pour 100 d'eau (voy. *Calcium*[388-389]).

Periodate tristrontique $Sr^5I^2O^{10}$. — Il se forme par l'addition de periodate trisodique au nitrate de strontium : précipité devenant cristallin par ébullition (voy. *Calcium*[391]).

Periodate pentastrontique $Sr^5I^2O^{12}$. — Corps douteux, signalé dans la calcination de l'iodate (voy. *Calcium*[383]).

MONOSULFURE DE STRONTIUM $SrS = 119,66$ (Sr : 73,20; S : 26,79)

Préparation. — 1° Action de l'hydrogène sulfuré sec sur le carbonate de strontium au rouge, puis refroidissement dans l'hydrogène (voy. *Calcium*[392]);

([119]) Rammelsberg. An. Ph. Ch. Pogg. **137**-309-1869. — ([120]) Mourelo. C. R. **124**-1024-1237-

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

2° Réduction du sulfate de strontium (3 parties) par le charbon (1 partie) (voy. *Calcium* [395]);

3° Action du sulfure de carbone sur le carbonate de strontium dans une atmosphère inerte, de préférence l'hydrogène sulfuré (voy. *Calcium* [405 a]).

Cristallisation du sulfure de strontium (voy. *Calcium* [395]). — Chauffer le sulfure amorphe pendant trois minutes au four électrique, ou réduire directement un mélange de 100 gr. de sulfate de strontiane avec 26 gr. de carbone dans un arc de 1000 ampères et 50 volts. On retrouve une masse fondue composée de cristaux cubiques, $D_{15°} = 3,7$.

Propriétés. — Le sulfure de strontium amorphe est une masse blanche ou légèrement grisâtre, $D = 3,35$.

Il est irréductible par l'hydrogène à 1200°, transformé par le carbone en carbure de strontium à 3500°. Il réagit violemment sur les oxydants. Au contact de l'eau, il se décompose avec formation d'hydrate et de sulfhydrate de sulfure (voy. *Calcium* [408, 406]). Le sulfure de strontium, chauffé légèrement en présence de vapeur d'eau, dégage de l'hydrogène sulfuré. Chaleur de formation (voy. *Calcium* [392]) : $Sr + S = Sr S_{sol} + 99\,200^{cal}$.

Sulfure de strontium phosphorescent. — Le sulfure de strontium pur possède une phosphorescence bleu verdâtre très faible ou nulle. Lorsqu'il renferme des traces d'alcalis, soude ou lithine, la lumière émise devient verte. Elle est rouge brique quand le sulfure de strontium est mélangé de sulfure d'antimoine. L'état moléculaire des matières modifie la coloration obtenue. En général, la température de préparation nécessaire pour obtenir des effets lumineux est moindre que pour les composés calcaires. En outre, la prolongation du chauffage ne détruit pas la phosphorescence, comme il arrive avec le sulfure de calcium (Becquerel) (voy. *Calcium* [415 et 421]).

D'après Mourelo ([120]), l'addition de bismuth (voy. *Sulfure de calcium* de Verneuil) donne une *phosphorescence* d'un bleu vert très intense.

Pour le préparer, on prend 285 gr. de carbonate de strontium, 62 gr. de fleur de soufre, 4 gr. de carbonate de soude cristallisé, $2^{gr},5$ de chlorure de sodium et $0^{gr},4$ de sous-nitrate de bismuth. Les matières, intimement mélangées, sont chauffées au rouge vif pendant cinq heures, dans un creuset de terre, sous une couche d'amidon, puis lentement refroidies. Le produit, ainsi obtenu, insolé pendant une seconde, acquiert une phosphorescence perceptible à l'ombre. Le pouvoir phosphorescent disparaît par pulvérisation.

Sulfhydrate de sulfure de strontium $Sr S^2 H^2$. — Pour préparer ce corps, on dissout du sulfure de strontium dans l'eau, puis on sature d'hydrogène sulfuré. La liqueur, évaporée dans le vide, abandonne de grands prismes striés.

1521-1897 ; C. R. **125**-462-1098-1897 ; C. R. **126**-420-904-1508-1898 ; C. R. **127**-229-372-1898 ;

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

C'est un composé peu altérable, fusible dans son eau de cristallisation (voy. *Calcium*[425 et 406]).

Polysulfures de strontium. — Il n'a pas été préparé de sulfure de strontium correspondant au bioxyde. Lorsque l'on fait un mélange de sulfure de strontium et de soufre secs, puis qu'on le chauffe, le soufre se volatilise complètement à son point d'ébullition. Par voie humide, lorsqu'on ajoute moins de 3 atomes de soufre à une molécule de sulfure de strontium, on obtient une dissolution complète à l'ébullition, en présence d'une très grande quantité d'eau. Par refroidissement, il se sépare de l'hydrate de tétrasulfure de strontium cristallisé et le sulfhydrate reste en dissolution (Schœne) (voy. *Calcium*[433]).

Tétrasulfure de strontium $SrS^4.6H^2O$ (voy. *Calcium*[433]). — **Préparation.** — On mélange 40 gr. de sulfure de strontium avec 32 gr. de soufre et de l'eau. On fait bouillir, puis on évapore dans le vide. Après quelques jours d'abandon à 8°, le sirop se prend en une masse cristalline.

Le même sel s'obtient en cristaux prismatiques orangés, bien formés, lorsqu'on traite le bihydrate de sulfure par les eaux mères de la préparation précédente et qu'on verse sur le tout une très mince couche d'eau.

Propriétés. — Sel fusible à 25°, soluble dans l'eau, décomposé par les acides avec dépôt de soufre; sa dissolution est oxydable à l'air. A 100°, il perd 4 molécules d'eau en laissant une masse solide jaune d'hydrate inférieur : $SrS^4.2H^2O$.

Pentasulfure de strontium. — La solution de tétrasulfure de strontium dissout encore du soufre et, lorsqu'elle est saturée, contient, d'après Berzélius, 5 équivalents de soufre pour 1 de strontium. A l'ébullition, une nouvelle quantité de soufre se dissout encore, mais reprécipite par refroidissement.

La liqueur saturée, évaporée dans le vide, abandonne un mélange de tétrasulfure bihydraté et de soufre éliminable par le sulfure de carbone. Le pentasulfure n'existerait donc qu'en dissolution et se dissocierait par évaporation en soufre et tétrasulfure (?) (voy. *Calcium*[433]).

Oxysulfure de strontium. — Une solution de sulfure de strontium, abandonnée à l'air, dépose des cristaux rhomboédriques d'un rouge brun, considérés par Gay-Lussac (voy. *Calcium*[432]) comme du bisulfure de strontium. Schœne (voy. *Calcium*[433]) n'a pu les obtenir que par décomposition à l'air du tétrasulfure hexahydraté.

Ces cristaux rouges rubis sont solubles dans l'eau avec décomposition et précipitation d'hydrate de strontium, si la liqueur est concentrée. Ils sont insolubles dans l'alcool et l'éther, décomposés par l'acide chlorhydrique avec formation de soufre et d'hydrogène sulfuré.

La chaleur les détruit avec perte d'eau, d'hydrogène sulfuré et de soufre, et transformation en un mélange de sulfure, sulfite, et sulfate de strontium.

[H. COPAUX.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Schœne (voy. *Calcium*[433]) les considère comme dérivés du tétrasulfure : $SrS^4.SrO.12H^2O$. Selon Geuther (voy. *Calcium*[434]), ce corps est un mélange de bisulfure hydraté et d'hyposulfite. Il considère, en effet, l'hyposulfite de strontium comme le produit inévitable de l'oxydation du sulfure à l'air.

Sulfite de strontium $SrSO^3$. — **Préparation.** — 1° Saturation de la strontiane anhydre par le gaz sulfureux sec. La combinaison s'effectue entre 250 et 290°. Après plusieurs semaines de contact, la saturation est atteinte (voy. *Calcium*[248]);

2° Précipitation du chlorure de strontium par un sulfite alcalin (voy. *Calcium*[441, 442, 443]).

Propriétés. — Ce sel est anhydre dans les deux cas. Il cristallise aisément en tables carrées microscopiques, lentement oxydées par l'air et transformées en sulfate; il se décompose, par calcination, en un mélange de sulfure et sulfate de strontium (Forster) ([121]).

Hyposulfite de strontium $SrS^2O^3.5H^2O$. — **Préparation.** — 1° Précipitation du nitrate de strontium (7 parties) par l'hyposulfite de soude (6 parties) en liqueur chaude. L'hyposulfite de strontium cristallise par refroidissement. Une deuxième cristallisation le débarrasse du nitrate de soude (voy. *Calcium*[435]);

2° Action de l'air sur le sulfure de strontium ([122]);

3° Action du gaz sulfureux sur une solution de sulfure de strontium (voy. *Calcium*[432]).

Propriétés. — Cristaux rhomboédriques ou monocliniques ([123]) qui sont très volumineux, moins altérables que le sel correspondant de calcium, solubles dans 4 parties d'eau à 15° et dans 1,75 partie d'eau bouillante (voy. *Calcium*[452]).

Le sel perd 4 molécules d'eau à 100° ([124]) ou à 180° ([125]) en laissant un monohydrate qu'on obtient encore en petits cristaux prismatiques, lorsqu'on évapore à 50° ou au-dessus la solution du pentahydrate.

Dithionate de strontium $SrS^2O^6.4H^2O$. — **Préparation.** — Action du sulfure de strontium ou de la strontiane sur le dithionate de manganèse (voy. *Calcium*[459]).

Propriétés. — Tables hexagonales volumineuses, complètement stables à l'air, déviant à gauche le plan de polarisation ([125 à 127]) (Wyrouboff) (voy. *Calcium*[461, 462 et 464]); leur solution est inactive. Le sel se dissout dans 4,5 parties d'eau à 16° et dans 1,5 parties d'eau bouillante. $D = 2,573$ (voy. *Calcium*[465]). Il devient anhydre à 78°.

Tétrathionate de strontium $SrS^2O^6.6H^2O$. — On traite l'acide

C. R. **128**-427-557-1899; C. R. **129**-1236-1899. — ([121]) Forster. An. Ph. Ch. Pogg. **133**-106-236-1868. — ([122]) Grotthuss. An. Ph. Ch. Schweig. **9**-554-1815. — ([125]) Marignac. Rech. sur les formes cristallines. — ([124]) Letts. J. Chem. Soc. **23**-424-1870. — ([125]) Bodlaender. Z. Kryst. **9**-309-1884. — ([126]) Brauns. Jahrb. Min. **1**-96-1885. — ([127]) Wyrouboff. B. Soc. Min. 1885. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

tétrathionique par l'acétate de strontium, puis on précipite par l'alcool. En évaporant la solution aqueuse très concentrée du précipité, il se dépose des prismes minces, peu stables, légèrement solubles dans l'alcool (voy. *Calcium* [455]).

SULFATE DE STRONTIUM $SrSO^4 = 183{,}66$ (Sr : 47,69 ; S : 17,45 ; O : 34,86)

État naturel. — Le sulfate de strontium naturel porte le nom de *célestine* ; il est souvent associé au sulfate de baryum à l'état de barytocélestine.

La célestine cristallise dans le système rhombique. Elle est blanche, parfois bleuâtre, d'où lui vient son nom. Elle se rencontre : en Sicile, accompagnée de soufre natif ; sous forme de nodules compacts, à Montmartre, dans le Tyrol et le Devonshire, ou de masses fibreuses bleues, dans l'est de la France.

Certaines eaux contiennent en solution du sulfate de strontium ([128]).

Préparation. — On obtient ce composé par la précipitation des sels solubles de strontium au moyen de l'acide sulfurique.

Cristallisation. — 1° Fusion du chlorure de strontium avec du sulfate de potasse (voy. *Calcium* [469]) ; 2° Action d'un excès d'acide chlorhydrique étendu sur le sulfate précipité, à 150° ([129]).

Propriétés. — Le sulfate de strontium, obtenu par précipitation, est anhydre, microcristallin et orthorhombique. $D = 3{,}7$ ([130]) (voy. *Calcium* [121]).

La densité de la célestine naturelle ou artificielle est de 3,92 (voy. *Calcium* [469, 121]). Le sulfate de strontium fond à haute température en une masse vitreuse. Il est très peu soluble dans l'eau. Une partie de sel précipité se dissout dans 6895 parties d'eau froide et dans 9638 parties d'eau bouillante (Frésénius) ([131]).

Solubilité dans les acides. — Le sulfate de strontium est très peu soluble dans l'acide sulfurique étendu (1/12 000e environ), mais l'acide sulfurique concentré le dissout notablement ([133]).

100 p. d'acide concentré froid	dissolvent	2,2 p.	de sulfate de strontium (SO^4Sr)
100 p. d'acide concentré bouillant	—	15	—
100 p. d'acide fumant froid	—	9,77	—

(Voy. *Calcium* [538, 547, 475]).

Une partie de sulfate de strontium précipité se dissout dans 435 parties d'acide nitrique à 8,4 pour 100 ; dans 474 parties d'acide chlorhydrique à 8,5 pour 100 ; dans 7845 parties d'acide acétique à 15,6 pour 100 ([131]).

Après vingt-quatre heures de contact à 20°, on trouve, dans un litre d'acide (déduction faite de la quantité que dissoudrait l'eau

([128]) Bloxam. Chem. N. **49**-3-1884. — ([129]) Bourgeois. C. R. **105**-1072-1887. — ([130]) Schrœder. An. Ph. Ch. Pogg. **106**-226-1859. — ([131]) Frésénius. An. Chem Pharm. Liebig **59**-120-1846.

[H. COPAUX.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

pure), les poids suivants de sulfate de strontium (voy. *Calcium* [559]) :

Nombre de cc. renfermant un équivalent-milligr.	HCl	AzO^3H	Acide monochloracétique.	Acide formique.
0.2	0,29	0,75	—	—
0.5	0,96	1,46	—	—
1.0	1,72	2,01	0.104	0,080
2,0	2,20	2,44	0.135	—
10.0	3,25	3,22	—	—

Le sulfate de strontium est soluble dans l'acide métaphosphorique, qui en contrarie la précipitation. Il est soluble dans les liqueurs de chlorures alcalins [132] et dans le nitrate de soude fondu (Guthrie) [133].

Le carbone et l'oxyde de carbone le réduisent au rouge [134] ; l'acide arsénique en déplace l'acide sulfurique [136] ; le gaz chlorhydrique le convertit au rouge en chlorure de strontium (voy. *Calcium* [480]).

Par ébullition avec les carbonates alcalins, il se transforme en carbonate.

Après quelques heures de contact avec le chlorure de baryum dissous, il est transformé complètement en chlorure de strontium [137].

Chaleur de formation : $S + O^4 + Sr = SO^4Sr + 330\,200^{cal}$ (voy. *Calcium* [128]).

Sulfates acides de strontium. — Par dissolution du sulfate de strontium dans l'acide sulfurique concentré et chaud, seul, ou mieux, additionné de sulfate de potasse, on obtient des cristaux grenus, fusibles avec décomposition partielle, de $SrH^2S^2O^8$.

Un monohydrate de ce sel se dépose en feuillets brillants, par exposition à l'air de la liqueur sulfurique (voy. *Calcium* [547]).

Pyrosulfate de strontium SrS^2O^7. — Il se forme par action de l'anhydride sulfurique sur le sulfate de strontium en tube scellé [138].

Séléniure de strontium Sr Se (voy. *Calcium* [549]). — On l'obtient par réduction du séléniate de strontium par l'hydrogène au rouge sombre (voy. *Calcium* [548]).

C'est un corps blanc, très altérable à l'air, peu soluble dans l'eau, plus fusible que le séléniure de calcium.

Chaleur de formation : $Sr + Se = Sr\,Se$ solide $+ 68\,000^{cal}$.

Sélénites de strontium. — Par double décomposition entre un sel soluble de strontium et un sélénite alcalin en solution neutre ou acide, on obtient des sélénites de strontium cristallisés, anhydres ou hydratés, neutres ou acides, répondant aux formules :

$SrSeO^3$ (voy. *Calcium* [550]) ; $SrSeO^3.3H^2O$ (voy. *Calcium* [552]),

$SrSeO^3, 3{,}5\,H^2O$; $SrH^2Se^2O^6$ (voy. *Calcium* [551, 552]).

— [132] Virek. Chem. Centr. Bl. 402-1862. — [133] Guthrie. J. Chem. Soc. **47**-94-1885. — [134] Jacquemin. C. R. **46**-1164-1858. — [135] Varenne et Pauleau. C. R. **93**-1016-1881. — [136] Moretti. An. Ph. Ch. Schweig. **9**-169-1815. — [137] Chroustchoff et Martinoff. C. R.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Séléniate de strontium $SrSeO^4$ (voy. *Calcium*[555]). — On l'obtient par fusion d'un séléniate alcalin avec un mélange de chlorures de strontium et de sodium, refroidissement lent et lavage.

Très beaux cristaux orthorhombiques, ressemblant aux cristaux de célestine du lac Érié. $D = 4{,}25$.

Tellurite de strontium $SrTeO^3$. — Flocons volumineux, peu solubles dans l'eau, obtenus par double décomposition (voy. *Calcium*[556]).

Tellurate de strontium $SrTeO^4$. — Masse blanche, floconneuse, soluble dans un grand excès d'eau, obtenue également par double décomposition (voy. *Calcium*[556]).

AZOTURE DE STRONTIUM $Sr^3Az^2 = 290{,}88$ (Sr : 90,35 ; Az : 9,65)

Préparation. — Action de l'azote sur l'amalgame de strontium, au rouge. L'amalgame à 20 ou 25 pour 100 de strontium, obtenu comme dans le cas du calcium, est calciné dans l'azote sec. Le mercure distille ; il reste un azoture de couleur foncée.

Propriétés. — Masse fondue, prenant sous la lime un éclat métallique, décomposée par l'eau avec formation de strontium et d'ammoniaque, détruite par l'oxyde de carbone au rouge, sans production notable de cyanure (voy. *Calcium*[558]).

Azothydrate de strontium $SrAz^6$. — La préparation et la description de ce composé correspondent exactement à celles de l'azothydrate de calcium (voy. *Calcium*[560]).

Hypoazotite de strontium $SrAz^2O^2.5H^2O$ (voy. *Calcium*[565 à 566]). — Sauf la différence d'hydratation, ce sel correspond à l'hypoazotite de calcium, par sa préparation et ses propriétés. Il est cependant plus stable que le sel calcique.

Sa combinaison acétique a pour formule :

$$SrAz^2O^2 + Sr(CH^3CO^2)^2 + 2C^2H^4O^2 + 3H^2O.$$

Azotite de strontium $SrAz^2O^4, H^2O$. — Ce sel se prépare comme l'azotite de calcium (voy. *Calcium*[567 à 569]).

Il se présente en octaèdres, lorsqu'il résulte de l'évaporation de sa dissolution, à 90°. On l'obtient parfois *anhydre* et sous forme de fines aiguilles soyeuses, inaltérables à l'air, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

AZOTATE DE STRONTIUM $SrAz^2O^6 = 211{,}68$ (Sr : 41,38 ; Az : 13,26 ; O : 45,55)

Préparation. — 1° Action de la chaleur sur le sel hydraté ;

2° Cristallisation *à chaud* d'une solution de nitrate de strontium.

104-571-1887. — ([158]) Schulze. Ber. Chem. Gesell. **17**-2705-1885. — ([159]) Wolfmann. Z. Zuck.

[*H. COPAUX*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Propriétés. — Octaèdres ou cubooctaèdres, isodimorphes du chlorate de strontium [111]. D = 2,85 (voy. *Calcium* [121]) à 2,98 (voy. *Calcium* [571]).

Un mélange à poids égaux de nitrates de potassium, sodium et strontium fond à 214° [142].

AZOTATE DE STRONTIUM HYDRATÉ $Sr Az^2O^6, 4H^2O$ ou $5H^2O$

Préparation. — Saturation de l'acide nitrique par la strontiane ou son carbonate.

Formation. — Double échange entre le chlorure de strontium et l'azotate de sodium, en solutions [145].

Propriétés. — Cristaux monocliniques renfermant $4H^2O$ [144-145] ou $5H^2O$ [146]. D = 2,11 à 2,25 (voy. *Calcium* [121 et 571]).

Ces cristaux acquièrent un polychroïsme artificiel en se déposant dans des liqueurs additionnées de colorants organiques [146-147].

Ils sont fusibles dans leur eau de cristallisation, avec départ de cette eau (voy. *Calcium* [376]). A 100°, la déshydratation est complète.

Le nitrate de strontium, en solution saturée, évaporée à 52°, subit déjà une déshydratation partielle et la liqueur dépose à la fois des cristaux de sel anhydre et de sel hydraté (Baker) [145].

Solubilité dans l'eau. — A diverses températures [148] (voy. *Calcium* [151]). 100 parties d'eau dissolvent :

	à 5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	105°
$Sr Az^2O^6$:	47,5	54.9	70.8	87.6	91,5	92,6	94	95.6	97,2	99	101,1	102.5 (v. *Cal.* [155])

Poids spécifiques des solutions (voy. *Calcium* [176]) :

$Sr Az^2O^6$ dans 100 parties de solution.	5	10	15	20	25	30	35	40
p. s.	1.041	1,085	1.131	1.181	1,255	1.3	1.354	1.422

Points d'ébullition des solutions (voy. *Calcium* [176]) :

$Sr Az^2O^6$ dans 100 p. d'eau	24	45	63,6	81,4	97.6	112.2
T	101	102	103	104	105	106°

Solubilité dans l'alcool. — Une partie de sel se dissout dans 4189 [149] ou 8500 [150] parties d'alcool absolu (H. Rose).

Le nitrate de strontium est insoluble dans l'acide nitrique concentré. Pour d'autres constantes physiques (voir les Tables de Landolt et Bœrnstein).

Applications. — Le nitrate de strontium est employé en pyrotechnie dans la composition des *feux rouges*.

Ind. Oest. Ung. **25**-997-1896. — [140] H. Rose. An. Ph. Ch. Pogg. **110**-296-1860. — [141] Traube. Z. Kryst. **23**-451-1894. — [142] Maumené. C. R. **97**-47-1215-1883. — [143] Mrck. Ber. Chem. Gesell. **16**-2524-1883. — [144] Laurent. An. Ch. Ph. (3)-**36**-352-1852. — [145] Baker. Chem. N. **42**-196-1880. — [146] De Sénarmont. An. Ch. Ph. (3)-**41**-326-1854. — [147] Gaubert. B. Soc. Min. **23**-211-1900. — [148] Kremers. An. Ph. Ch. Pogg. **92**-495-1854. — [149] Hill. Pharm. J. Trans. (3)-**19**-420. — [150] H. Rose. An. Ph. Ch. Pogg.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

PHOSPHURE DE STRONTIUM $Sr^3P^2 = 324,8$ (Sr : 80,91 ; P : 19,09)

On le prépare en réduisant le phosphate tristrontique (100 parties) par le carbone (22 parties) au four électrique (950 ampères et 45 volts).

Il forme des cristaux d'un rouge brun, $D = 2,68$, fusibles à la température de l'arc, attaqués violemment par le chlore à 30°, par le brome à 175°, décomposés par l'eau avec formation d'hydrogène phosphoré (Jaboin) ([151]).

Hypophosphite de strontium $Sr P^2O^4H^4$. — **Préparation.** — 1° Saturation de l'acide hypophosphoreux par le carbonate de strontium ;

2° Action du phosphore sur le sulfure de strontium. L'excès de sulfure est décomposé par du carbonate de plomb ou de l'acide sulfurique ;

3° Ébullition de la strontiane avec du phosphore.

Propriétés. — Cristaux mamelonnés inaltérables à l'air, ne perdant pas d'eau à 100°, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool (voy. *Calcium* [603]).

Phosphite de strontium $SrHPO^3.H^2O$. — On l'obtient par action du phosphite d'ammonium sur le chlorure de strontium (voy. *Calcium* [601]).

Propriétés. — Précipité cristallin, difficilement soluble dans l'eau, transformé par l'eau bouillante en sel basique. Ce sel abandonne, par calcination, du pyrophosphate de strontium (voy. *Calcium* [601 et 592]).

Phosphite acide de strontium $SrH^4.P^2O^6$. — Petits cristaux incolores, ne perdant pas d'eau à 100°, obtenus par dissolution d'une molécule de carbonate de strontium dans 2 molécules d'acide phosphoreux (voy. *Calcium* [604]).

Pyrophosphite de strontium $SrH^2P^2O^5$. — Déshydratation du phosphite acide vers 150° (voy. *Calcium* [604]).

ORTHOPHOSPHATE MONOSTRONTIQUE $Sr H^4P^2O^8, H^2O$ ([152])

Préparation. — Action de l'acide phosphorique sur le phosphate bistrontique en excès. La liqueur est filtrée après vingt-quatre heures, puis évaporée à froid sur l'acide sulfurique. Il précipite de petits cristaux de phosphate monostrontique impur, incomplètement soluble dans l'eau.

Quand l'acide phosphorique est en excès, on obtient des tablettes nacrées entièrement solubles dans l'eau et de composition :

$$(P^2O^5)^3 (SrO)^2 H^2O + aq.$$ ([152])

Des polyphosphates semblables ont été également signalés par Joly ([155]).

ORTHOPHOSPHATE BISTRONTIQUE $Sr^2H^2P^2O^8 + 4H^2O$

Préparation. — Précipitation du chlorure de strontium par le phosphate neutre de sodium. Verser une solution froide, légèrement aci-

110-296-1860. — ([151]) Jaboin. C. R. **129**-762-1899. — ([152]) Barthe. C. R. **114**-1267-1892.

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

dulée de 70 gr. de chlorure de strontium cristallisé, dans une solution très légèrement acidulée de 100 gr. de phosphate de soude cristallisé (Barthe) ([152]) (voy. *Calcium* [655]).

Au moment où l'on mélange les deux liqueurs, il se forme un précipité mixte, de phosphate bi- et tri-métallique, gélatineux. La liqueur, acide au tournesol et neutre au méthylorange, renferme du phosphate monostrontique. Par réaction ultérieure entre la liqueur et le précipité, il se forme du phosphate bistrontique cristallin (voy. *Calcium* [644]).

Propriétés. — Poudre blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et les liqueurs salines, transformée par calcination en pyrophosphate de strontium. Chaleur de formation :
$2PO^4H^3 + 2SrO_{dissous} = Sr^2H^2P^2O^8 + 4H^2O + 50\,400^{cal}$ (voy. *Calc.* [644]).

PHOSPHATE TRISTRONTIQUE $Sr^3P^2O^8 = 452,8$ (Sr : 58,04; P : 13,69; O : 28.27

Préparation. — Précipitation du chlorure de strontium par le phosphate neutre de soude en liqueur ammoniacale. Le sel prend d'abord l'état colloïdal, puis il cristallise lentement avec dégagement de chaleur (Berthelot) ([154]).

Propriétés. — Le corps, desséché à 100°, offre l'aspect d'une masse vitreuse anhydre et très dure. Il est insoluble dans l'eau, détruit par elle à l'ébullition, soluble dans l'acide phosphorique avec formation de sel monostrontique.

Fluophosphate de strontium $(Sr^3P^2O^8)^3.SrF^2$. — **Préparation.** — 1° Action de l'anhydride phosphorique sur le fluorure de strontium en présence d'un excès de chlorure de potassium fondu (voy. *Calcium* [670]);

2° Action de l'acide fluorhydrique sur une solution nitrique de phosphate de strontium (Von Woyczynski) ([158]).

Ce corps a la même forme cristalline que le composé du calcium correspondant.

Chlorophosphate de strontium $(Sr^3P^2O^8)^3.SrCl^2$. — On l'obtient par la fusion du phosphate de strontium ou d'ammonium avec le chlorure de strontium et reprise par l'eau.

Prismes hexagonaux à vif éclat (voy. *Calcium* [670]).

Le *bromophosphate* et *l'iodophosphate de strontium* s'obtiennent d'une manière analogue (voy. *Calcium* [670]).

Pyrophosphate de strontium $Sr^2P^2O^7$. — **Préparation.** — Fusion de l'oxyde, du sulfate ou du phosphate de strontium avec le méta ou le pyrophosphate de soude (voy. *Calcium* [668]). Un sel hydraté $Sr^2P^2O^7.H^2O$ résulte de la précipitation à chaud du nitrate de strontium

— ([153]) Joly. C. R. **98**-1274-1884. — ([154]) Berthelot. C. R. **103**-911-1886. — ([155]) H. Rose. An. Ph. Ch. Pogg. **77**-293-1849. — ([156]) Joly. C. R. **104**-905-1702-1887. — ([157]) Barthe. B. Soc. Ch. (3)-**23**-423-1900. — ([158]) Von Woyczynski. Z. anorg. Ch. **6**-510-1894. — ([159]) Schiefer.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

par le pyrophosphate de soude. Il est cristallin, soluble dans les acides forts, insoluble dans l'acide acétique (voy. *Calcium*[678]).

Le pyrophosphate de strontium forme des sels doubles alcalins, anhydres, cristallisés, qu'on obtient par voie sèche (voy. *Calcium*[668 et 654]).

Phosphate basique de strontium $P^2O^5.4SrO$. — Petites tables quadratiques formées par fusion de 15 parties de strontiane, 7 parties de soude et 6 parties de phosphate neutre de soude ([158]).

Arséniure de strontium ($Sr^3As^2 = 412,8$). — Il se forme par réduction de 100 parties d'arséniate de strontium par 18 parties de carbone, dans l'arc électrique (Lebeau).

Corps cristallin, transparent au microscope, brun rouge, plus attaquable que l'arséniure de calcium, de propriétés générales analogues (voy. *Calcium*[684]) et qui décompose l'eau à froid.

Arsénite bistrontique $SrHAsO^4, H^2O$ ([159]). — Sel cristallisé, déposé par évaporation de la solution acétique de l'arséniate amorphe. Pour préparer l'arséniate amorphe, on précipite un sel de strontium par un arsénite alcalin (voy. *Calcium*[686]).

Pyroarsénite de strontium $Sr^2As^2O^5, 2H^2O$. — Précipité blanc soluble dans l'eau et les acides, obtenu par action d'une liqueur alcoolique de chlorure de strontium sur une liqueur aqueuse d'acide arsénieux (voy. *Calcium*[686]).

Orthoarséniate bistrontique $SrHAsO^4, xH^2O$. — Sel amorphe résultant de la précipitation du chlorure de strontium en excès par l'arséniate bisodique ou de l'eau de strontiane par l'acide arsénique (voy. *Calcium*[683 et 695]).

Orthoarséniate tristrontique $Sr^3As^2O^8$. — Il se forme en ajoutant la strontiane anhydre à l'orthoarséniate de soude fondu et additionné de son poids de chlorure alcalin.

Longs prismes orthorhombiques incolores, inaltérables par l'eau bouillante, solubles dans les acides (voy. *Calcium*[670]).

Chaleur de neutralisation de l'acide arsénique par la strontiane :

$$2\,AsO^4H^3_{dissous} + SrO_{dissous} : +28\,300^{cal},$$
$$2\,AsO^4H^3_{dissous} + 2\,SrO_{dissous} : +53\,000^{cal},$$
$$2\,AsO^4H^3_{dissous} + 3\,SrO_{dissous} : +60\,800^{cal},$$

(voy. *Calcium*[693]).

Combinaisons de l'arséniate de strontium avec les sels haloïdes de strontium $(Sr^3As^2O^8)^3.SrX^2$. — Ces corps se préparent comme les composés correspondants du calcium (voy. *Calcium*[670]).

Pyroarséniate de strontium $Sr^2As^2O^7$. — Il se prépare par l'action de la baryte anhydre sur un métarséniate alcalin fondu.

Lamelles incolores, isomorphes du sel de baryum, transformées par l'eau froide en arséniate bistrontique (voy. *Calcium*[694]).

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Sulfoarsénites de strontium $SrS.As^2S^3, 2,5H^2O$ et $2SrS.As^2S^3, 15H^2O$ (voy. *Calcium*[697]). — Corps résultant de l'évaporation d'une solution de sulfure d'arsenic dans le sulfhydrate de strontium. Le premier est cristallin, le second est amorphe.

Sulfoxyarséniate de strontium $Sr^3Na^2As^2O^6S^2, 17H^2O$ ([160]). — On l'obtient en précipitant le chlorure de strontium par le sel de sodium correspondant.

Antimoniate de strontium $SrSb^2O^6, xH^2O$. — Corps blanc complètement amorphe, précipité par l'antimoniate de sodium dans le chlorure de strontium (voy. *Calcium*[700]).

Sulfoantimonites de strontium $Sr^3Sb^2S^6, 10H^2O$. — Sel formé par la dissolution du sulfure d'antimoine dans le sulfhydrate de strontium à chaud. Le sel cristallise par refroidissement en écailles blanches.

$Sr^2Sb^2S^5, 15H^2O$. — Petits cristaux jaunes tricliniques, abandonnés par l'eau mère du composé précédent (voy. *Calcium*[702]).

Vanadates de strontium $SrVa^2O^6, 4H^2O$. — Poudre cristalline légèrement jaunâtre, provenant de la précipitation du chlorure de strontium par le vanadate normal de potassium (voy. *Calcium*[704]).

— $Sr^3Va^2O^8$. — Il s'obtient par la fusion de l'acide vanadique avec un mélange d'iodures de sodium et de strontium. Paillettes transparentes, légèrement jaunes (voy. *Calcium*[670]).

— $Sr^3Va^8O^{25}, 14H^2O$. — Il se forme par mélange de bivanadate de potassium et de chlorure de strontium en excès, en liqueurs chaudes et diluées. Cristaux d'un rouge brun (voy. *Calcium*[704]).

— $Sr^4Va^{14}O^{39}, 30H^2O$. — Sel obtenu dans des conditions analogues (voy. *Calcium*[704]) ([161]).

Il existe des combinaisons halogénées de vanadate tristrontique $(Sr^3Va^2O^8)^5.SrX^2$ (voy. *Calcium*[670]) et un pervanadate de strontium : $SrVa^2O^8$, analogues aux mêmes composés de calcium (voy. *Calcium*[706]).

BORURE DE STRONTIUM $SrBo^6 = 155,6$ (Sr : 57,03 ; Bo : 42.97)

On le prépare en réduisant le borate de strontium par l'aluminium et le charbon au four électrique (Moissan et Williams) ([161 a]).

Poudre noire cristalline, d'un rouge brun au microscope et rayant le quartz. $D_{15^\circ} = 5,28$. Composé inattaquable par l'eau froide, d'une grande stabilité, mais détruit au rouge par les oxydants.

Borates de strontium. — Indépendamment des borates précipités, amorphes et mal définis, on connaît un certain nombre

Jahresb. 237-1864. — ([160]) Mac Cay. Chem. Zeit. **21**-487-1897. — ([161]) Von Hauer. J. prakt. Ch. **69**-401-1856; **80**-529-1860; **76**-156-1859. — ([161 a]) Moissan et Williams. C. R. 125-655-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

d'espèces cristallisées, préparées comme les borates de calcium.

$SrO.B^2O^5$ (voy. *Calc.*[709])	$2SrO.3B^2O^5$ (voy. *Calc.*[709])
$SrO.B^2O^5, 5H^2O$ (voy. *Calc.*[709, 715])	$3SrO.B^2O^5$ (voy. *Calc.*[715])
$SrO.2B^2O^5$ (voy. *Calc.*[709])	$3SrO.2B^2O^5$ (voy. *Calc.*[709])
$SrO.4B^2O^5, 12H^2O$ (voy. *Calc.*[709])	

CARBURE DE STRONTIUM $SrC^2 = 111,6$ (Sr : 78,49 ; C : 21,50)

Préparation. — Ce composé, pur et cristallisé, a été préparé au four électrique par Moissan en réduisant la strontiane ou son carbonate par le carbone. On mélange 120 gr. de strontiane anhydre avec 50 gr. de charbon de sucre, ou 150 gr. de carbonate de strontium avec 50 gr. de charbon de sucre.

Propriétés. — Masse mordorée, cristalline, $D = 3,19$ qui prend feu dans le fluor (Moissan) et est décomposable par l'eau avec formation d'hydrate et dégagement d'acétylène. Ses réactions générales sont analogues à celles du carbure de calcium [162].

CARBONATE DE STRONTIUM $SrCO^3 = 147,6$ (Sr : 59,35 ; C : 8,15 ; O : 32,52)

État naturel. — Le carbonate de strontium naturel ou *strontianite* se présente en prismes orthorhombiques ($D = 3,4$ à $3,7$), isomorphes avec l'aragonite. Ce corps a été reproduit par Bourgeois, suivant les procédés indiqués pour le carbonate de calcium (voy. *Calcium*[742, 743]).

Préparation. — 1° Précipitation du chlorure de strontium par le carbonate d'ammoniaque ;

2° Action de l'acide carbonique sur la strontiane anhydre à 550° [163].

Préparation industrielle. — 1° Ébullition d'une solution de sulfhydrate de strontium avec le chlorure de magnésium en présence d'acide carbonique [164] ;

2° Décomposition de la célestine par le carbonate de soude ou d'ammoniaque [165] au rouge et reprise par l'eau [165] ;

3° Action d'un mélange de chlorure de calcium, de charbon et de fer métallique sur la célestine, au rouge. Le sulfate est ainsi converti en chlorure, qu'on transforme en carbonate par le carbonate d'ammoniaque [167] ;

4° Décomposition du chlorure de strontium par le carbonate de magnésium [168].

Propriétés. — Le carbonate de strontium précipité est une poudre blanche $D = 3,62$. Le sel cristallisé éprouve à 820° une transformation

1897. — [162] Moissan. C. R. **118**-685-1894 et Le Four électrique, 301. — [163] Raoult. C. R. **92**-1110-1881. — [164] Claus. Polyt. J. Ding. **253**-82-1884. — [165] Urquhardt et Rowell, Polyt. J. Ding. **252**-352-1884. — [166] Mebus et Decastro. Polyt. J. Ding. **257**-199-1885. — [167] Lieber. Polyt. J. Ding. **250**-69-1883. — [168] Daudenart et Verbert. Brevet français

[H. COPAUX.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

dimorphique ([169]). Il est attaqué à froid par le fluor (Moissan).

A 1100° il perd lentement de l'acide carbonique ([170]). A 1190°, 57 pour 100 de sel sont décomposés et à 1250°, la totalité ([171-172]).

SOLUBILITÉS DU CARBONATE DE STRONTIUM ([173]) (voy. *Calcium* [762, 765]).

1 partie de carbonate de strontium se dissout dans	91 468 parties d'eau	à 24°,3	(v. *Calcium* [764])
1 — —	121 760 —	à 80°,8	(v. *Calcium* [764])
1 — —	56 500 p. d'eau ammoniacale		(v. *Calcium* [762])

Le chlorure et le nitrate d'ammoniaque, ainsi que l'acide carbonique, augmentent sa solubilité.

Le carbonate de strontium bouilli avec le sulfate de potasse est partiellement transformé en sulfate (Kouklin) ([174]).

Chaleur de formation :

$$C O^2_{diss} + Sr O_{diss} = Sr C O^3_{amorphe} + 19\,000^{cal} \text{ (voy. } Calcium^{128})$$
$$= Sr C O^3_{cristallin} + 20\,900^{cal} \text{ (voy. } Calcium^{128})$$

CYANURE DE STRONTIUM $Sr C^2 Az^2 . 4 H^2 O$

Préparation. — Ce composé est obtenu par l'action de l'acide cyanhydrique sur l'hydrate de strontiane cristallisé (voy. *Calcium* [785]).

On refroidit la masse qui fond dans l'eau de cristallisation de l'hydrate, et, par évaporation dans le vide, on obtient des cristaux de cyanure.

Formation. — 1° Calcination du ferrocyanure de strontium (voy. *Calcium* [786]);

2° Action de l'oxyde de carbone sur l'azoture de strontium au rouge (voy. *Calcium* [858]).

Propriétés. — Cristaux blancs, orthorhombiques, très déliquescents, rapidement altérés par l'acide carbonique de l'air et par dessiccation. Chaleur de formation :

$$Sr O_{diss} + 2 C Az H_{diss} = Sr C^2 Az^2_{diss} + 6260^{cal}, \text{ (voy. } Calcium^{785}).$$

Sulfocyanure de strontium $Sr C^2 Az^2 S^2 . 3 H^2 O$. — Préparation et propriétés analogues à celles du sulfocyanure de calcium (voy. *Calcium* [787]).

Séléniocyanure de strontium. — Sel cristallisé, de composition inconnue (voy. *Calcium* [787]).

SILICIURE DE STRONTIUM $Sr Si^2 = 144,4$ (Sr : 60,66 ; Si : 59,33)

Le siliciure de strontium n'a pas été obtenu à l'état pur. On a indiqué sa formation dans la réduction d'un mélange de strontiane et de silice par le carbone au four électrique (voy. *Calcium* [795]).

La production d'un siliciure de strontium a été signalé par Schuchardt dans la préparation du strontium électrolytique ([175]).

69 452-1872. — ([169]) H. LE CHATELIER. B. Soc. Chim. (2)-**47**-300-1887. — ([170]) CONROY. J. Soc. Chem. Ind. 104-1891. — ([171]) SCHAFFGOTSCH. An. Ph. Ch. Pogg. **113**-615-1861. — ([172]) HERZFELD et STIEPEL. Z. Ver. Rub. Ind. 333-1898. — ([173]) KREMERS. An. Ph. Ch. Pogg. **85**-247-1852. — ([174]) KOUKLIN. J. Soc. Ph. Ch. Russe **22**-522-1890. — ([175]) SCHUCHARDT. B.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Fluosilicate de strontium $SrSiF^6, 2H^2O$. — **Préparation.** — Dissolution du carbonate de strontium dans un excès d'acide fluosilicique, évaporation à sec, reprise par l'eau pour éliminer la silice, puis cristallisation.

Propriétés. — Cristaux monocliniques; $D = 3$; décomposables par l'eau, mais non par l'acide fluosilicique étendu; décomposés par tous les acides [176].

Solubilité [177] : une partie de sel se dissout dans 31 parties d'eau à 15° et dans 1529 parties d'alcool à 50 pour 100.

Silicate de strontium $SrSiO^3$. — Le silicate de strontium se rencontre dans la nature, associé au baryum, dans le silico-aluminate appelé *brewstérite*.

Le silicate $SrSiO^3$ a été reproduit (Bourgeois) par fusion directe de ses éléments, et recuit (voy. *Calcium* [742]).

Titanate de strontium $2SrO.3TiO^2$. — Action de l'acide titanique sur le carbonate de strontium, à molécules égales, dans un excès de chlorure de strontium fondu.

Petits cubes non modifiés, de couleur jaune grisâtre $D = 5,1$ (voy. *Calcium* [813]).

Zirconate de strontium $SrZrO^3$. — Voir Zirconate de calcium (voy. *Calcium* [815]).

Fluostannate de strontium $SrF^6Sn.2H^2O$ (voy. *Calcium* [818]).

Chlorostannate de strontium $SrCl^6Sn.5H^2O$ ou $8H^2O$ (voy. *Calcium* [819]).

Bromostannate de strontium $SrBr^6Sn.6H^2O$ (voy. *Calcium* [820]).

Stannate de strontium $2SnO.3SrO^2.10H^2O$. — Petits rhomboèdres aigus, associés en feuilles de fougère, obtenus par addition de stannate de potassium au chlorure ou à l'hydrate de strontium (voy. *Calcium* [822]).

Sulfostannate de strontium $SrS.SnS^2.12H^2O$. — Il se forme par la dissolution de l'étain dans le polysulfure de strontium bouillant, puis l'on évapore dans le vide.

Prismes volumineux, incolores, solubles dans l'eau sans décomposition (voy. *Calcium* [825]).

Oxyde de strontium et de potassium. — La potasse fondue dissout 30 pour 100 de strontiane caustique; la masse absorbe l'oxygène et oxyde énergiquement les métaux (voy. *Calcium* [817]).

Sulfate de strontium et de potassium $SrK^2S^2O^8$. — Cris-

[H. COPAUX.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

taux microscopiques obtenus par évaporation des dissolutions mélangées ([159]) (voy. *Calcium* [353]).

Orthophosphate de strontium et de potassium $Sr^2K^2P^2O^8$. — **Préparation** — 1° Fusion de la strontiane ou de ses sels avec l'orthophosphate de potassium (voy. *Calcium* [668]);

2° Action du sulfate de potasse sur le phosphate bistrontique à haute température (voy. *Calcium* [669]);

3° Action du carbonate de potasse sur le pyrophosphate de strontium ([155]).

Le sel est obtenu à l'état cristallisé dans les trois cas.

Arséniate de strontium et de potassium $SrKAsO^4$. — En ajoutant un peu de strontiane à de l'ortho ou du pyroarséniate de potassium en présence de chlorure alcalin fondu, ce sel se forme à l'état cristallisé (voy. *Calcium* [694]).

Sulfate de strontium et d'ammonium. — Poudre cristalline, insoluble dans le sulfate d'ammoniaque.

Phosphate de strontium et d'ammonium. — Ce sel n'a pu être obtenu par Barthe ([157]).

Orthophosphate de strontium et sodium $Sr^2Na^2P^2O^8$. — Ce sel s'obtient comme le précédent. Il se forme en outre dans la précipitation du chlorure de strontium par le phosphate trisodique et se présente alors en petits cristaux cubiques à $9H^2O$, altérés par l'eau froide ou chaude ([156]).

Trimétaphosphate de strontium et sodium $Sr^2Na^2P^6O^{18}$, $6H^2O$. — Prismes minces obtenus par évaporation au-dessous de 25° d'une liqueur concentrée de 5 parties de trimétaphosphate de soude et une partie de chlorure de strontium (voy. *Calcium* [682]).

Arséniate de strontium et de sodium $SrNaAsO^4, 9H^2O$. — Cristallisation spontanée d'un mélange d'arséniate bisodique et de chlorure de strontium en liqueurs étendues et en quantités équimoléculaires (voy. *Calcium* [691]). On a ainsi de grandes trémies cubiques ([156]). Le sel anhydre s'obtient soit par chauffage de la liqueur précédente à 60° ([156]), soit par voie sèche (voy. *Calcium* [691]).

H. Copaux,

Chef de travaux d'analyse
à l'Ecole de Physique et de Chimie de Paris.

Soc. Ch. (2)-**31**-145-1879. — ([176]) Stolba. Chem. Centr. Bl. 259-1880. — ([177]) Frésénius. Z. anal. Ch. **29**-147-1890.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

BARYUM Ba = 137,4

État naturel. — Le baryum se trouve, à l'état naturel, sous deux formes principales : le carbonate et le sulfate de baryum. On le rencontre, associé au strontium, dans toutes les roches du terrain primitif. Cependant, les gisements des deux métaux sont dissemblables. Pour expliquer cette anomalie, Dieulafait (voy. *Strontium*[1]) admet que ces métaux ont été extraits des roches primordiales par l'action combinée de l'eau, de l'acide carbonique et d'un principe sulfurant. Les sulfures de baryum et de strontium, dissous et transformés en carbonates et sulfates par l'oxygène et l'acide carbonique ambiant, se seraient précipités avec des vitesses inégales, les carbonates se déposant d'abord et les sulfates ensuite.

Le baryum existe dans le sol arable, dans l'eau de mer et dans un grand nombre d'eaux minérales ([1-2]). Quelques-unes, telles les eaux de Néris, contiennent à la fois de l'acide sulfurique et du baryum en solution, fait attribué par Carles ([3]) à l'équilibre entre le bicarbonate de baryum et les sulfates solubles, en présence d'acide carbonique sous pression.

Certains végétaux contiennent du baryum ([4-5]) ; les plantes phanérogames n'en renferment pas ([6]). Le baryum existe dans le soleil([7]).

Espèces minérales barytiques. — Ces espèces sont : la Withérite CO^3Ba, et ses isomorphes, alstonite et barytocalcite, C^2O^6BaCa ; la barytine SO^4Ba, et la barytocélestine, sulfate de baryum-strontium ; la psilomélane, manganite de baryum de composition variable ; l'edingtonite $Si^3O^{15}H^6BaAl^2$; l'harmotome $Si^5O^{12}H^{10}K^2Al^2Ba$; la brewstérite $Si^6O^{21}H^{10}Al^2(Sr, Ba)$.

Historique. — La baryte fut distinguée de la chaux par Scheele, en 1774, dans son analyse du bioxyde de manganèse. Elle fut nommée *barote* par Guyton de Morveau.

Lavoisier la considéra, le premier, comme un oxyde, et Davy, en 1808, en même temps que Berzélius et Pontin, en isola le métal.

Préparation. — Purification préalable des sels. — 1° Le nitrate de baryum se prête particulièrement bien à la préparation d'un composé de baryum pur. On le fait cristalliser plusieurs fois, puis on le précipite par le carbonate d'ammoniaque pur. Le carbonate de baryum, ainsi obtenu, peut être transformé en un sel quelconque de baryum (Richards) ([8]) ;

2° Dissoudre dans l'eau le chlorure de baryum commercial, puis éva-

([1]) Hunt. J. Pharm. Ch. **43**-427-1865. — ([2]) Fleichsig. Am. J. Sc. **11**-174-1872. — ([3]) Carles. J. Pharm. Ch. (6)-**13**-562-1901. — ([4]) Eckard. An. Lieb. **100**-294-1856. — ([5]) Homberger. Land. Vers. Stat. **51**-473-1899. — ([6]) Susuki. Centralblatt **II**-126-1900. — ([7]) Rayet. An. Ch. (4)-**24**-56-1871. — ([8]) Richards. Z. anorg. Chem. **3**-441-1892. — ([9]) Richards. Z. anorg.

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

porer à sec, avec de l'acide chlorhydrique, pour éliminer l'acide hyposulfureux qu'il renferme souvent. Traiter la solution chaude par l'hydrogène sulfuré et alcaliser par la baryte, afin de précipiter les métaux terreux. Faire bouillir à nouveau avec de l'acide chlorhydrique et cristalliser. Le chlorure de baryum est redissous et précipité deux fois par l'alcool ; il ne renferme plus alors ni strontium ni calcium (9).

Réduction électrolytique du chlorure de baryum en présence de mercure et distillation de l'amalgame. — Préparation de l'amalgame. Une solution saturée de chlorure de baryum est électrolysée avec une cathode de mercure et une anode de platine iridié. On obtient, en quelques heures, plusieurs kilos d'amalgame à 3 pour 100 de baryum.

Concentration de l'amalgame. — On distille une première fois dans l'hydrogène, sous pression réduite, jusqu'à la teneur de 10 pour 100. Cet amalgame, à 10 pour 100 de baryum, est une masse métallique dure, cassante, facile à extraire de la cornue de fonte où on l'a préparée. On le concentre une seconde fois dans le vide vers 600°, puis on chauffe jusqu'à liquéfaction (900°) ; la matière contient alors environ 65 pour 100 de baryum.

Distillation finale. — Dans un four électrique à résistance, on place un tube de porcelaine, garni intérieurement d'une tôle mince de nickel roulée, et, dans ce tube, une nacelle de fer, contenant l'amalgame. On chauffe à 900° dans le vide pendant 2 ou 3 heures, puis à 950° pendant une heure.

Le métal, détaché au ciseau, contient 98 pour 100 de baryum (Guntz)(46).

Procédés antérieurs. — Depuis Davy (voy. *Calcium* 24), dont le mode opératoire était identique à celui qu'il avait employé pour le calcium, les procédés ont surtout varié par le mode de préparation de l'amalgame. Hare (47), Bunsen (48), Matthiessen (49), Frey (50), Maquenne (51) opèrent par réduction électrolytique du chlorure.

W. Crookes (52) et Donath (53) traitent le chlorure de baryum par l'amalgame de sodium.

S. Kern (54) réduit au rouge, par le sodium, la baryte ou mieux l'iodure de baryum, extrait le métal par le mercure et distille l'amalgame.

Des moyens de préparation, purement chimiques, ont été essayés. Ainsi, l'action du potassium en vapeur sur l'oxyde ou le chlorure (Davy) ; la réduction de la baryte, seule ou mélangée d'huile, à la température du chalumeau oxhydrique (Clarke) (55) ; la réduction par l'aluminium d'un mélange d'oxyde et de chlorure (Beketoff) (56), ou du bioxyde (Goldschmidt, Stansfield) (57). Il se fait, dans ces derniers cas, des alliages d'aluminium et baryum à 60 pour 100 de baryum.

Limb (59) n'a pas réussi à isoler le métal en électrolysant le chlorure pur ou additionné de chlorure de sodium. Avec le sel simple, l'intensité s'abaisse après quelques minutes ; avec le sel double, on observe un dégagement régulier de chlore à l'anode, mais le métal ne se dépose

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

pas à la cathode. Il se fait un sous-chlorure mauvais conducteur. Bela von Lengyel (voy. *Calcium* [29]), Lorenz et Clarke ([60]) ont abouti au même résultat.

Propriétés physiques. — C'est un métal blanc d'étain dans sa coupure fraîche, devenant rapidement gris, puis noir à l'air, en absorbant de l'azote, un peu plus dur que le plomb. $D = 3,75$ ([54]).

Il est fusible à 850° environ, volatil à 950°, et se volatilise rapidement à 1150° dans le vide (Guntz) ([61]).

Spectroscopie (voy. *Calcium* [43 à 56]). — Le spectre des sels de baryum volatilisés dans la flamme se distingue par deux raies vertes intenses ($\lambda = 524,2$; $\lambda = 553,5$). La longueur d'onde moyenne des groupes de raies du baryum augmente lorsqu'on passe de l'iodure au bromure, puis au chlorure ([10]).

Constantes moléculaires. — La dimension de la molécule est donnée par la formule : $1/2\ Ba = 138 \times 10^{-9}$ cm (voy. *Calcium* [38]).

La réfraction spécifique est 15,4 (voy. *Calcium* [39]).

Pour le pouvoir réfringent des solutions salines (voyez *Calcium* [40 et 41]).

Propriétés chimiques. — Le baryum est sensiblement inaltérable dans l'acide carbonique sec. Il absorbe l'hydrogène et l'azote et s'oxyde rapidement à l'air avec formation de baryte et, parfois, incandescence.

Le gaz ammoniac l'attaque à froid et à chaud. Au-dessous de + 28°, on obtient un ammonium à reflets mordorés, assez soluble dans l'ammoniac liquéfié. A 250°, il se fait de l'amidure de baryum. A température intermédiaire (50°), aucune réaction n'a lieu.

Le baryum décompose aisément l'eau froide avec dégagement d'hydrogène

$$Ba + n\,H^2O\ liq = BaO^2H^2\ diss + H^2\ gaz + 92\,500^{cal}\ (Guntz)\ ([62]).$$

Il décompose également l'alcool absolu et même une solution d'alcoolate de baryum.

Le benzène, le toluène, le pétrole bien secs ne l'attaquent pas. A sa température de fusion, il s'allie aux métaux et notamment au nickel ; le fer est peu altéré (Guntz) ([46]).

Propriétés physiologiques. — Les sels de baryum sont toxiques, mais la dose dangereuse est d'autant plus mal connue qu'elle dépend de la tolérance de l'estomac pour les matières ingérées. On cite des accidents graves causés par l'ingestion de 2 gr. d'acétate de baryum ([11]). Ogier et Socquet ([12]) ont décrit les suites d'un empoisonnement par le chlorure de baryum ([13]) et rappelé, à ce sujet, les dangers du déplâtrage des vins par ce réactif. Ce sel, injecté dans les veines, amène rapidement la mort ([15]). En injectant à des lapins 0gr,5 à 1gr,5 de carbonate de baryte

Chem. **6**-95-1894. — ([10]) Lecoq de Boisbaudran. C. R. **70**-974-1870. — ([11]) Lagarde. Union médicale 537-1872. — ([12]) Ogier et Socquet. J. Pharm. Ch. (5)-**24**-171-1891. — ([13]) Courtin. J. Pharm. Ch. (5)-**6**-270-1882. — ([14]) Linossier. B. Soc. Biol. (8)-**4**-122-1887. — ([15]) Or-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

pendant trente jours, on retrouve du baryum dans tous les organes, la majeure partie s'accumulant d'ailleurs dans les os (0,56 Ba pour 1000 de cendres d'os) ([15]).

Des expériences analogues ont été faites par Neumann avec le sulfate ([16]).

Action sur les végétaux. — Les sels de baryum sont toxiques pour les végétaux comme pour les animaux; l'iodure et surtout le chlorate sont extrêmement vénéneux.

La toxicité comparée des trois métaux alcalino-terreux augmente dans le même sens que le poids atomique (voy. *Calcium* [66]).

Caractères et analyse. — Les sels de baryum ne précipitent ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfhydrate d'ammoniaque, ni par l'ammoniaque. Ils précipitent par le carbonate et le phosphate d'ammoniaque en solution ammoniacale, par le chromate d'ammoniaque en solution acétique, par l'acide fluosilicique en liqueur chlorhydrique, additionnée de 50 pour 100 d'alcool, par l'acide sulfurique, en liqueur simplement chlorhydrique.

Dosage du baryum. — Le baryum se précipite quantitativement à l'état de sulfate, de carbonate et de chromate et peut être pesé sous ces trois formes.

Observations sur la précipitation du sulfate de baryum. — Dans les solutions pures de chlorure de baryum, l'addition d'acide sulfurique entraîne aisément du chlorure de baryum dans le précipité ([18, 19, 20]).

Il faut, selon Richards et Parker ([17]), opérer en liqueur diluée bouillante, verser lentement, et en agitant, le chlorure de baryum dans l'acide sulfurique et ne pas opérer dans l'ordre inverse.

Dans les solutions ferrugineuses, le précipité de sulfate de baryte entraîne toujours du sesquioxyde de fer ([21]).

Le moyen de purification le plus sûr consiste à fondre le précipité brut avec un excès de carbonates alcalins, reprendre par l'eau et précipiter la solution chlorhydrique du résidu par l'acide sulfurique, puis épuiser ce nouveau précipité par l'acide chlorhydrique pour éliminer les sels alcalins entraînés ([22]). Lunge ([23]) conseille plus simplement de précipiter d'abord l'hydrate de fer par l'ammoniaque, puis le baryum, dans les eaux filtrées, par l'acide sulfurique. On a aussi proposé de réduire le fer au minimum et de précipiter ensuite par l'acide sulfurique.

Ce procédé a fait l'objet d'une polémique assez longue sur l'analyse du baryum ([20 à 34]).

L'entraînement de l'oxyde de fer par l'acide sulfurique n'est pas simplement mécanique. Il se fait une combinaison barytique insoluble d'un

fila. J. Pharm. Ch. (1)-6-522-1814. — ([16]) Neumann. Ar. gesam. Physiol. **36**-576. — ([17]) Richards et Parker. Z. anorg. Chem. **8**-415-1895. — ([18]) Ripper. Z. anorg. Chem. **2**-56-1892. — ([19]) Foulk. J. am. chem. Soc. **18**-795-1896. — ([20]) Gladding. J. am. chem. Soc. **17**-597-1895. — ([21]) Jannasch et Richards. J. prakt. Chem. (2)-**39**-321-1889. — ([22]) Fresénius. Z. anal. Chem. **16**-539-1877; **19**-53-1880. — ([23]) Lunge. Z. anal. Chem. **19**-421-1880. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

acide ferrisulfurique complexe (Küster) ([24]) ou un sulfate insoluble d'oxyde de fer polymérisé (Wyrouboff) ([25]).

L'incinération du sulfate de baryte avec son filtre entraîne une perte notable par réduction ; il faut humecter, avec de l'acide sulfurique, le sel incinéré, puis calciner de nouveau (Marsh) ([26]).

Examen qualitatif d'un mélange de sels de baryum, strontium et calcium (Baubigny, voy. *Strontium* [21]). — Ce procédé est le complément de la séparation strontium-calcium proposée par le même auteur.

On précipite le baryum sous forme de chromate par le bichromate de potassium en liqueur acétique. Dans la liqueur, on recherche le strontium par le sulfate de potasse à $2^{gr},5$ par litre. Après filtration, la chaux est précipitée par le carbonate de potasse. Dans la solution chlorhydrique du précipité ainsi débarrassé d'acide chromique, on identifie la chaux par l'acétate d'ammoniaque, le sel ammoniac et le ferrocyanure de potassium.

La recherche du baryum dans les cas d'empoisonnement a été étudiée par Vitali ([27]).

Séparation quantitative du baryum et du strontium. — La double précipitation par le chromate d'ammoniaque est la meilleure des méthodes proposées jusqu'ici (Fresénius) ([28]).

Les chlorures sont additionnés de 10 cm^3 de chromate neutre d'ammoniaque à 10 pour 100 et de 5 à 6 gouttes d'acide acétique ($d = 1,065$). La précipitation étant faite à chaud, on lave avec de l'eau contenant du chromate d'ammoniaque, puis avec de l'eau pure et chaude. Le précipité est redissous dans un peu d'acide nitrique étendu et chaud, additionné de 5 cm^3 d'acétate d'ammoniaque à 30 pour 100 et de 10 cm^3 de chromate. Le chromate de baryte est calciné doucement et pesé.

Dans les eaux mères, acidulées par l'acide nitrique, précipiter la strontiane par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque, redissoudre le carbonate dans l'acide chlorhydrique et précipiter par l'acide sulfurique en présence d'alcool.

Séparation quantitative du baryum et du calcium. — Même mode opératoire, sauf que le carbonate de calcium peut être précipité directement, sans entraînement d'acide chromique, dans les eaux mères du chromate de baryum.

Séparation quantitative du baryum, du strontium et du calcium ([35]). — Précipiter deux fois le baryum par le chromate d'ammo-

([24]) Küster. Z. anorg. Chem. **22**-424-1899. — ([25]) Wyrouboff. B. Soc. Ch. (4)-**21**-1046-1899. — ([26]) Marsh. Chem. N. **59**-309-1889. — ([27]) Vitali. B. Ch. Farmac. **39**-629-1900. — ([28]) Frésénius. Z. anal. Chem. **29**-20-143-413-1890. — ([28 a]) Frésénius. Z. anal. Chem. **32**-312-1895. — ([29]) Küster et Thiel. Z. anorg. Chem. **19**-97-1899 ; **21**-73-1899 ; **22**-424-1899 ; **25**-319-1900. — ([30]) Richards. Z. anorg. Chem. **23**-383-1900. — ([31]) Hertng. Z. angew. Ch. 274-1899. — ([32]) Lunge. Z. anorg. Chem. **19**-454-1899 ; **21**-194-1899. — ([33]) Meineke. Z. anal. Chem. **38**-209-351-1899. — ([34]) Heidenreich. Z. anorg. Chem. **20**-253-1899. — ([35]) Fileti. Gazzet.

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

niaque, puis la chaux et la strontiane ensemble à l'état de carbonates et séparer les nitrates des deux derniers métaux par l'alcool éthéré ([28 a]).

Détermination du poids atomique. — Voici les principaux nombres proposés :

137,28 Pelouze ([41]). Par dosage du chlore dans le chlorure de baryum.
136,26 Struve ([42]). Par précipitation du chlorure par l'acide sulfurique.
137,166 Marignac ([43]). Par dosage du chlore dans le chlorure.
137 Dumas ([44]). Par le même procédé.
137,439 Richards ([45]). Par analyse du bromure et du chlorure.

Le nombre adopté en 1904 par la Commission internationale des poids atomiques est 137,4.

Le poids moléculaire serait, d'après Ramsay, 75,7 ([41 a]).

Applications et industrie. — La baryte caustique sert à la préparation de l'oxygène; son hydrate est employé comme la strontiane pour le désucrage des mélasses. Le bioxyde de baryum est la matière première de la préparation de l'eau oxygénée. La peinture industrielle emploie le sulfate sous le nom de blanc fixe.

HYDRURE DE BARYUM $BaH^2 = 139,4$ (Ba : 98,55; H : 1.45)

Historique. — L'existence de ce composé a été indiquée par Winkler dans la réaction du magnésium sur le carbonate de baryte, au rouge, dans une atmosphère d'hydrogène (voy. *Strontium* [36]).

Préparation. — On le prépare par l'action de l'hydrogène sur l'amalgame de baryum à haute température (Guntz) ([63]).

L'amalgame de baryum, chauffé progressivement dans une nacelle de fer, en présence d'hydrogène, fond à 1200°, en se recouvrant d'une pellicule cristalline. A 1400°, le tout est fondu en une masse grisâtre, qui est l'hydrure BaH^2.

Propriétés. — L'hydrure de baryum fond à 1200°, en se vaporisant partiellement. $D_0 = 4,21$. Il décompose l'eau et, sous l'action de l'azote, se transforme en azoture, avec déplacement d'hydrogène. A 1400°, il se volatilise avec décomposition partielle ([65]).

ch. ital. **21**-365-1892. — ([36]) Knobloch. Z. anal. Chem. **37**-753-1898. — ([37]) Browning. Am. J. Sc. **43**-50-1892. — ([38]) Dumesnil. An. Ch. (7)-**20**-125-288-1900. — ([39]) Morgan. J. am. chem. Soc. **21**-522-1898. — ([40]) Küster. Z. anorg. Chem. **22**-161-1899. — ([41]) Pelouze. An. Ch. (3)-**56**-202-1845. — ([41 a]) Ramsay. J. chem. Soc. **55**-530-1889. — ([42]) Struve. An. Ch. Pharm. Lieb. **80**-203-1851. — ([43]) Marignac. Ar. Sc. ph. nat. **1**-209-1858. — ([44]) Dumas. An. Ch. Ph. (3)-**55**-191-1859. — ([45]) Richards. Z. anorg. Chem. **3**-441-1895; **6**-89-1894. — ([46]) Guntz. C. R. **133**-872-1901. — ([47]) Hare. J. prakt. Ch. **19**-249-1840. — ([49]) Matthiessen. J. chem. Soc. **8**-295-1856. — ([50]) Frey. An. Ch. Pharm. Lieb. **183**-367-1877. — ([51]) Maquenne. B. Soc. Ch. (3)-**7**-367-1892. — ([52]) W. Crookes. Chem. N. **6**-194-1862. — ([53]) Donath. Ber. Chem. Gesell. **12**-745-1879. — ([54]) Kern. Chem. N. **31**-244-1875. — ([55]) Clarke. An. Ph. Ch. Schweig. **18**-246-1816; **21**-385-1817. — ([56]) Beketoff. An. Ch. Pharm. Lieb. **110**-375-1859. — ([57]) Stansfield. Mém. Soc. litt. Manchester **46**-1-1902. — ([59]) Limb. C. R. **112**-1434-1891. — ([60]) Lorenz et Clarke. Z. Elektr. **9**-271-1903. — ([61]) Guntz. B. Soc. Ch. (3)-**29**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

L'hydrure de baryum non fondu absorbe de notables quantités d'hydrogène, quoique plus lentement que l'hydrure de strontium [64].

Chaleur de formation : $Ba + H^2 = BaH^2 + 37\,500^{cal}$ [61].

FLUORURE DE BARYUM $BaF^2 = 175,4$ (Ba : 78,33 ; F : 21,66)

Préparation. — 1° On précipite le chlorure de baryum par le fluorure de potassium. Le précipité est amorphe, lorsqu'on opère à froid en liqueur concentrée. On l'obtient à l'état cristallin, en précipitant en liqueurs étendues et bouillantes (Moissan) (voy. *Calcium* [84]).

Pour éviter la formation possible de sels doubles dans l'opération précédente, Frémy [65] préfère traiter les carbonates par un grand excès d'acide fluorhydrique, faire cristalliser le fluorhydrate de fluorure, puis le calciner.

2° On fond une partie de chlorure de baryum avec 4 parties de fluorhydrate de fluorure de potassium (voy. *Calcium* [85]). Après lessivage, on retrouve de beaux octaèdres de fluorure.

Formation. — Il se forme : 1° par saturation de l'acide fluorhydrique par l'hydrate [66] ou le carbonate de baryte [67]. 2° Par action du gaz fluorhydrique sur l'oxyde ou le chlorure (voy. *Calcium* [85]).

Cristallisation du sel amorphe. — 1° On évapore lentement la solution aqueuse (voy. *Calcium* [86]). Il se sépare ainsi des cristaux hexaédriques. 2° On fond le sel amorphe avec un mélange de chlorure et de fluorhydrate de fluorure de potassium.

Propriétés. — Le fluorure de baryum cristallise dans le système cubique. $D = 4.828$ (voy. *Calcium* [80]) $PF = 908°$ (voy. *Calcium* [91]).

Il est très peu soluble dans l'eau, partiellement soluble dans les acides. Soumis, à l'état amorphe, à l'action des acides chlorhydrique et nitrique, à 250°, sous pression, il se transforme en un mélange cristallisé de fluorure et de chlorure ou de nitrate de baryum.

Chaleur de formation : $Ba + F^2 = BaF^2$ précipité $+ 225\,400^{cal}$ [69]

BaO très étendu $+ 2\,HF$ diss. $= BaF^2$ précipité $+ H^2O + 32\,300^{cal}$.

FLUORHYDRATE DE FLUORURE DE BARYUM

L'existence de ce composé a été niée par Berzélius et affirmée par Frémy (voy. *Calcium* [112]).

PROTOCHLORURE DE BARYUM BaCl

L'existence de ce sel avait été soupçonnée par Limb [59].

Préparation. — On fait réagir le baryum sur le bichlorure de baryum

485-1903. — [62] Guntz. C. R. **136**-1071-1903. — [63] Guntz. C. R. **132**-963-1901. — [64] H. Gautier. C. R. **134**-1108-1902. — [65] Frémy. An. Ch. Ph. (3)-**47**-12-1856. — [66] Gay-Lussac et Thénard. An. Ch. (1)-**69**-204-1809. — [67] Berzélius. An. Ph. Ch. Pogg. **1**-20-1824. —

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

(Guntz) ([70]). Les deux corps sont chauffés lentement à 850° dans une nacelle de fer, contenue dans un tube de porcelaine où l'on fait le vide. Les fragments de chlorure sont entièrement convertis, sans changement de forme, en une matière brune et cristalline.

Propriétés. — Le chlorure BaCl dégage de l'hydrogène au contact de l'eau. Chauffé à 1000° dans le vide, ce corps perd du baryum par volatilisation et se transforme en chlorure $BaCl^2$.

L'existence de ce sel explique les insuccès constatés dans la préparation du baryum par électrolyse de son chlorure. Ce composé très résistant se diffuse dans la masse du chlorure, puis arrive à l'anode où il régénère du bichlorure. Après un certain temps, il se produit un état d'équilibre tel qu'il se forme autant de bichlorure qu'il s'en détruit.

BICHLORURE DE BARYUM $BaCl^2 = 208{,}3$ (Ba : 65,96; Cl : 54,04)

Historique. — Ce sel a été étudié pour la première fois par Scheele, dans son mémoire sur le manganèse.

Préparation. — Il s'obtient par calcination du chlorure hydraté dans un courant de gaz chlorhydrique, puis refroidissement dans l'azote, comme pour la préparation du chlorure de calcium ([9]).

Formation. — 1° Action du chlore sur la baryte au rouge. L'oxygène est déplacé avec incandescence (voy. *Calcium* [119]).

2° Action du gaz chlorhydrique sur la baryte (voy. *Strontium* [44]).

3° Calcination du sulfate de baryte dans le gaz chlorhydrique ([71]) ou le chlorhydrate d'ammoniaque ([72]), au rouge.

Propriétés physiques. — Le chlorure de baryum anhydre est une masse blanche qui devient vitreuse par fusion $D = 3{,}82$ à $5{,}86$ ([9-73]) (voy. *Calcium* [89-122]). $PF = 847°$ (voy. *Calcium* [127]), 920° ([74]), 915° (voy. *Calcium* [126]).

Chaleur spécifique :

de 14 à 98° = 0,08957 (voy. *Calcium* [92]).
de 16 à 47° = 0,0902 (voy. *Calcium* [93]).

Solubilité dans l'eau. Le chlorure de baryum est beaucoup moins avide d'eau que le chlorure de calcium ([79, 79 a]). Néanmoins, sa dissolution s'accomplit avec dégagement de chaleur

$BaCl^2$ + eau à $t°$: $1920 + 69\,(t - 15)$ (voy. *Calcium* [151]).

100 parties d'eau dissolvent, à 0° en $BaCl^2$: 30,9 (voy. *Calcium* [155]), 31,1 ([75]), 30,6 ([76]), (voy. *Strontium* [50 a]), 31,6 (voy. *Calcium* [156]).

([68]) Guntz. C. R. **136**-749-1903. — ([69]) Berthelot. Thermochimie 1897. — ([70]) Guntz. C. R. **136**-749-1903. — ([71]) Boussingault. C. R. **78**-595-1874. — ([72]) H. Rose. An. Ph. Ch. Pogg. **74**-569-1848. — ([73]) H. Schiff. An. Ch. Pharm. Lieb. **108**-21-1858. — ([74]) V. Meyer, Riddle et Lamb. Ber. Chem. Gesell. **27**-3139-1894. — ([75]) Nordenskiold. An. Ph. Ch. Pogg. **136**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Solubilité à diverses températures : 100 parties d'eau dissolvent :

à	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	100° (voy. *Calcium*[155])
$BaCl^2$:	32,2	33,3	34,5	35,7	38,2	40,8	45,6	46,4	49,4	52,4	55,6	57,8

De même que pour les chlorures de calcium et de strontium, la solubilité du chlorure de baryum s'abaisse en présence d'acide chlorhydrique :

100 parties d'eau à 17° dissolvent 32,9 parties de $BaCl^2$;
100 — d'un liquide à 60 d'acide chlorhydrique (ClH) pour 100 d'eau dissolvent 0,4 parties de $BaCl^2$ (voy. *Calcium*[157]).

Quantités de chlorure de baryum contenues dans 10 cc d'une solution saturée, en présence de quantités variables d'acide chlorhydrique (voy. *Calcium*[156]) :

$BaCl^2$	HCl	$BaCl^2$	HCl
28,9	0	14	14,36
27,8	1,1	10,2	18,775
26,07	2,8	6,67	22,75
23,4	5	2,74	32
		0,29	50,5

Le chlorure de baryum est presque insoluble dans l'alcool absolu (voy. *Strontium*[50]) :

A 15°, une partie de sel anhydre se dissout dans 7500 parties d'alcool à 99,5 pour 100.
A 78°, une — — — 4800 — —

Propriétés chimiques. — Chaleur de formation : $Ba + Cl^2 = BaCl^2$ sol + 197 100^{Cal}.

Le brome, entre 200° et 300°, chasse une partie du chlore contenu dans le chlorure de baryum. La proportion de chlore déplacé est d'autant plus grande que la masse du brome est plus considérable, mais la température n'exerce pas d'influence notable, au moins entre les limites indiquées (Potilitzin)(77).

Une quantité limitée de brome ($BaCl^2 + 12\,Br^2$) a déplacé vers le rouge sombre, après huit distillations, 23,2 pour 100 du chlore contenu (Berthelot)(78).

Le chlorure de baryum, à sa température de fusion, absorbe l'oxygène de l'air, avec perte de chlore et sa réaction devient légèrement alcaline. De même, il se transforme partiellement en sulfure par calcination avec le soufre(80). Il est décomposé par la vapeur d'eau avec dégagement d'acide chlorhydrique (voy. *Strontium*[49]) et cette décomposition est favorisée par la présence de silice.

Il absorbe l'ammoniac sous pression, puis l'abandonne à l'air(82). Il se fait, notamment, une combinaison $BaCl^2\,4\,AzH^3$ qui possède, à 0°, une tension de 541^{mm} de mercure (Joannis)(81).

516-1869. — (76) Gay-Lussac. An. Ch. (2)-**11**-309-1819. — (77) Potilitzin. J. Soc. ph. ch. russe 82-1882. — (78) Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**29**-546-1883. — (79) Busnikoff. J. Soc. ph. ch. russe **30**-418-1898. — (79 *a*) von Blücher. An. Ch. Pharm. Lieb. **36**-212-1840. — (80) Vogel. J. Chem. Pharm. Schweig. **21**-72-1817. — (81) Joannis. C. R. **112**-359-1891. — (82) Weil. An. Ph. Ch. Pogg. **123**-362-1864. — (83) Prudhomme et Binder. B. Soc. Ch. (2)-**37**-194-1882.

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Il réagit sur le bichromate de potassium, en donnant de l'acide chromique, du chromate neutre de baryum et du chlorure de potassium ([85]). La vapeur d'anhydride sulfurique ne réagit pas sur le chlorure de baryum ([84]). Le carbonate de potassium en solution le transforme intégralement en carbonate de baryum, à la condition que le rapport moléculaire atteigne au moins 2 de carbonate pour 1 de chlorure (Bewad) ([85]).

Hydrates de chlorure de baryum. — Les hydrates isolés ou probables sont au nombre de trois : un mono, un bi et un hexahydrate (Thomsen) (voy. *Calcium*[171 a]), Müller-Erzbach ([86]), Lescœur ([87]), Parreau (voy. *Strontium*[51]). Les deux premiers seuls ont été isolés.

L'hexahydrate n'existe en solution qu'au-desous de 10°; il possède à 10° une tension de dissociation de 7,5 mm. Le bihydrate est le sel stable dans les conditions ambiantes. Le monohydrate se produit facilement par déshydratation du précédent, à 60°-65°. Il possède à 80° une tension de $50^{mm},5$ (Lescœur) ([87]).

CHLORURE DE BARYUM BIHYDRATÉ $BaCl^2.2H^2O = 244,3$

(Ba : 56,24; Cl : 29,02; H^2O : 14,73)

État naturel. — On a signalé ce sel dans certaines eaux du Derbyshire et du Breconshire et dans les houillères de Sunderland (Angleterre) (J. White) ([88]).

Préparation. — On dissout la baryte pure ou son carbonate dans l'acide chlorhydrique, puis on fait cristalliser.

L'acide chlorhydrique liquéfié par compression et refroidissement dissout le carbonate sans dégagement gazeux (Gore) (voy. *Calcium*[120]).

Procédés industriels. — 1° Fusion du sulfate de baryte avec le chlorure de calcium et lessivage de la masse. Il reste un résidu de sulfate de chaux.

2° Transformation du sulfate naturel (barytine) par le chlorure de manganèse, en présence de charbon ([90]), ou par un mélange de chlorure de calcium et de charbon ([91 à 94]), de chlorure de calcium et de fer ([95]).

3° Saturation de l'acide chlorhydrique par le sulfure de baryum.

4° Décomposition du carbonate de baryte par le chlorhydrate d'ammoniaque ([96]) ou le chlorure de calcium ([97]).

5° Double décomposition entre le sulfure de baryum et le chlorure de calcium, au rouge, en présence de gaz carbonique (voy. *Strontium*[56]).

6° Pour enrichir en chlorure de baryum un mélange de sels alcalins et alcalino-terreux, Muck ([98]) conseille de faire cristalliser en solution

— ([84]) H. Rose. An. Ch. Pharm. Lieb. **19**-187-1836. — ([85]) Bewad. J. Soc. ph. ch. russe 89-1885. — ([86]) Müller-Erzbach. An. Ph. Ch. Wiedm. **27**-129-1886. — ([87]) Lescœur. B. Soc. Ch. (2)-**48**-29-1887. — ([88]) J. White. Analyst. **24**-67-1899. — ([90]) Kühlmann. An. Ch. Ph. (3)-**54**-389-1858. — ([91]) Duflos. J. Chem. Ph. Schweig. **65**-236-1832. — ([92]) Asselin. Polyt. Centr. Bl. 58-1855. — ([95]) Godin. Polyt. J. Dingler **171**-316-1864. — ([94]) Mactear. Polyt. J. Dingler **262**-288-1887. — ([95]) D'Heureuse. An. Ph. Ch. Pogg. **75**-276-1848. — ([96]) Kunheim. Polyt. Centr. Bl. 620-1866. — ([97]) Godin. Polyt. J. Dingler **262**-155-1887. — ([98]) Muck.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

saturée de chlorure de sodium. Les chlorures de strontium et de baryum se déposent les premiers; on les sépare en les redissolvant à part et précipitant le chlorure de baryum par l'acide chlorhydrique.

Propriétés physiques. — Le chlorure de baryum bihydraté est un sel incolore, soluble dans l'eau, de saveur âcre et désagréable, inaltérable à l'air. Il cristallise en tables rhombiques [99-100] ou monocliniques (Wyrouboff) [101]. D = 3,05 [102-103] à 3,097 (Richards) [45].

Sa chaleur spécifique de 18 à 46° est 0,171 (Kopp).

Il se dissout dans l'eau avec absorption de chaleur pour $BaCl^2\,2H^2O$ + eau : -5200^{cal} [69].

Solubilité à diverses températures : 100 parties d'eau dissolvent

à	10	20	60	100° (voy. *Calcium* [153]).
$BaCl^2$	33,3	35,7	46,4	58,8

Poids spécifique et teneur des solutions : (H. Schiff) (voy. *Calcium* [175]).

Ps.	$BaCl^2.2H^2O$ %	$BaCl^2$ %	Ps.	$BaCl^2.2H^2O$ %	$BaCl^2$ %
1,0073	1	0,855	1,1302	16	13,641
1,0147	2	1,705	1,1394	17	14,494
1,0222	3	2,558	1,1488	18	15,346
1,0298	4	3,410	1,1584	19	16,199
1,0374	5	4,263	1,1683	20	17,051
1,0452	6	5,115	1,1785	21	17,904
1,0550	7	5,968	1,1884	22	18,756
1,0610	8	6,821	1,1986	23	19,609
1,0692	9	7,675	1,2090	24	20,461
1,0776	10	8,526	1,2197	25	21,314
1,0861	11	9,379	1,2304	26	22,166
1,0947	12	10,251	1,2413	27	23,019
1,1054	13	11,084	1,2523	28	23,871
1,1122	14	11,936	1,2636	29	24,724
1,1211	15	12,789	1,2750	30	25,577

Point d'ébullition des solutions aqueuses à diverses concentrations :

Poids de sel dissous dans 100 parties d'eau. . .	15	31,1	47,5	63,5	71,6 (voy. *Calcium* [176]).
t.	101°	102°	103°	104°	104°,5

Chaleur spécifique des solutions :

$BaCl^2$ %. . . .	5,1 [104]	5,5 (voy. *Calcium* [192-193])	10,4 (voy. *Calcium* [192])	23,8 [104].
c.	0,951	0,932	0,875	0,754

Conductibilité calorifique des solutions : ($H^2O = 100$).

$c = 96,3$ (voy. *Calcium* [187]) pour une solution à 21 % de $BaCl^2$.

Coefficient de dilatation cubique des solutions :

$\alpha = 0,00025818$ pour une solution à 9,5 % de $BaCl^2$ [103]
$\alpha = 0,0005613$ — 24,7

Conductibilité électrique : Λ 18°, pour Hg = 1.

$c = 6860 \times 10^{-9}$ pour une solution à 10 % de $BaCl^2$ (voy. *Calcium* [191]).

Brevet allemand 23372-1882. — [99] Marignac. Recherches sur les formes cristallines. 1855. — [100] von Kobell. An. Ch. Pharm. Lieb. **4**-184-1832. — [101] Wyrouboff. B. Soc. Min. novembre 1886. — [102] Joule et Playfair. J. chem. Soc. **2**-401-1843; **3**-57-199-1845. — [103] H. Schiff. An. Ch. Pharm. Lieb. **108**-21-1859. — [104] Blumcke. An. Ph. Ch. Wiedm. **23**-161-

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Abaissement du point de congélation des solutions : Chaque centième de chlorure bihydraté abaisse de 0°,15 le point de congélation ([106]). Il existe un minimum d'abaissement entre les concentrations n/10 et n/20 (voy. *Calcium* [185]). La solution saturée se congèle à — 8°,7 (Rüdorff) ([107]).

Le chlorure de baryum est moins soluble dans l'ammoniaque que dans l'eau ([111]) ; il est également moins soluble, en présence de chlorure de sodium : entre 10° et 100° :

Pour une teneur en sel marin de. . . .	24,8 à 22,2 de 33,9 à 35,6 % ([112])
la solubilité en $BaCl^2$ croît de.	2,5 à 11,8 de 4,1 à 17,9 %

Solubilité dans l'alcool à diverses concentrations ([108]), à 15° :

$BaCl^2$ crist. contenu dans 100 parties de l'alcool correspondant	31,1	21,9	14,7	10,2	3,5	0,5
Teneur en poids d'alcool pour cent (voy. *Strontium* [50 a])	10	20	30	40	60	80

Une solution de chlorure de baryum à 15 pour 100 de sel anhydre abandonnée au contact de morceaux de quartz diminue de concentration (quelques centigrammes par litre) (Thoulet) ([109]). Ce phénomène est dû à l'absorption, aujourd'hui reconnue, des corps en solution par les parois solides.

On trouvera dans les tables de Landolt et Bœrnstein, d'autres données physiques concernant les solutions de chlorure de baryum : viscosité, compressibilité, diffusion, contraction des solutions.

Propriétés chimiques. — Le chlorure de baryum bihydraté ne s'effleurit pas, même sur l'acide sulfurique moyennement concentré.

Tensions de dissociation :

t^0	30	40	50	60	80	100 (Lescœur) ([87])
tension en mm.	4	14	27	60	208	625

Selon Beckmann, il perd, au contraire, plus d'une molécule d'eau sur l'acide sulfurique et le reste à 75° ([110]). Il se déshydrate au contact de l'alcool (voy. *Strontium* [50 a]). Inversement, il absorbe de l'eau en présence de l'air humide.

Chauffé à 100°, il ne donne pas le monohydrate, mais le sel anhydre.

Sa dissolution absorbe le brome et l'iode, en formant un perbromure et un periodure de chlorure, avec substitution d'une petite quantité de chlore par le brome et l'iode (voy. *Strontium* [66]).

L'acide nitrique le transforme partiellement en nitrate de baryum. L'acide carbonique à basse température et sous pression décompose sa dissolution aqueuse avec formation d'acide chlorhydrique et de carbonate de baryum ([113]).

Sa précipitation par l'acide sulfurique commence à la teneur de

1884. — ([105]) Bender. An. Ph. Ch. Wiedm. **31**-872-1887. — ([106]) Rüdorff. An. Ph. Ch. Pogg. **145**-618-1872. — ([107]) Rüdorff. An. Ph. Ch. Pogg. **122**-337-1864. — ([108]) H. Schiff. An. Ch. Pharm. Lieb. **118**-365-1861. — ([109]) Thoulet. C. R. **100**-1002-1885. — ([110]) Beckmann. J. prakt. Chem. (2)-**26**-385-474-1882. — ([111]) Pearson. Z. Chem. Ph. Math. (2)-662-1869. — ([112]) Precht et Wittjen. Ber. Chem Gesell. **14**-1667-1881. — ([113]) Schulz. Ar. Phys. Pflüger.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

0,000 0012 gr. $BaCl^2$ par centimètre cube [114]. Le phénomène de précipitation du chlorure de baryum en lame liquide mince par l'acide sulfurique a été examiné par Lecher [115].

Applications. — Le chlorure de baryum a été proposé pour la conservation des matières animales [116], pour la fabrication des manchons incandescents (Duke, 1896) [117]. Il s'emploie comme désincrustant des chaudières.

FLUOCHLORURE DE BARYUM

Préparation. — 1° Fusion d'une partie de fluorure de sodium avec 5 à 6 parties de chlorure de baryum, additionné de chlorure de sodium (voy. *Calcium* [85a]).

2° Fusion du fluorure de baryum neutre et amorphe avec les chlorures alcalins. On obtient toujours dans ces conditions un fluochlorure, et non pas du fluorure cristallisé (Poulenc) (voy. *Calcium* [85]).

Formation. — La double décomposition par voie humide entre le chlorure de baryum et le fluorure de sodium, donne un précipité renfermant du chlore et plus soluble dans l'eau que le fluorure de baryum. Il en est de même dans la précipitation, par l'ammoniaque, d'une solution chlorhydrique de fluorure de baryum (Berzélius).

Propriétés. — Poudre blanche, dissociable par l'eau (voy. *Calcium* [85]) ou corps cristallisé de forme variable, prismatique ou feuilletée, selon les proportions des réactifs employés dans sa préparation (Poulenc).

BIBROMURE DE BARYUM $BaBr^2 = 297{,}52$ (Ba : 46,21 ; Br : 53,79)

Préparation. — 1° Dessiccation et fusion, dans une atmosphère d'hydrogène, du bromure cristallisé.

2° Décomposition du bromate de baryum au rouge sombre [8].

Formation. — Réaction incomplète du brome sur le chlorure de baryum.

Propriétés. — Sel blanc, déliquescent, soluble dans l'eau et l'alcool, $D = 4{,}25$ [105]. $PF = 812°$ (voy. *Calcium* [91]).

Chaleur de formation : $Ba + Br^2$ liq. $= BaBr^2$ sol. $+ 172\,400^{cal}$ [69].
Chaleur de dissolution : $BaBr^2 +$ eau $=$ . . . $+ 5\,000^{cal}$ (voy. *Calcium* [171a]).

Il n'absorbe pas l'ammoniac (Rammelsberg) [118] (voy. *Calcium* [210]). Il forme un bihydrate stable et un monohydrate dont la tension de dissociation à 60° égale 58^{mm} (Lescœur) [125].

BIBROMURE DE BARYUM HYDRATÉ $BaBr^2.2H^2O = 333{,}32$
(Ba : 41,22 ; Br : 47,98 ; H^2O : 10,80).

Préparation. — 1° Saturation de l'acide bromhydrique par la

27-454. — [114] Pickering. Chem. N. **46**-223-1882. — [115] Lecher. Monatsh. **1**-504-1880. — [116] Blandet. C. R. **35**-221-1852. — [117] Garçon. Traité des applications de la chimie, Paris, Dunod, 1901. — [118] Rammelsberg. An. Ph. Ch. Pogg. **122**-616-1864. — [119] Henner et Hohen-

[H. COPAUX.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

baryte ou son carbonate et concentration de la liqueur (voy. *Calcium*[206]) (Balard).

2° Précipitation du bromure ferreux par l'hydrate ou le carbonate de baryum (voy. *Calcium*[217]).

3° Action du brome sur l'eau de baryte. Il se dépose, par cristallisation, un mélange de bromure et de bromate, qu'on épuise ensuite par l'alcool. Le bromure seul se dissout ([119]).

4° Action du brome et de l'eau sur le sulfure de baryum ([120]).

Propriétés. — Fines aiguilles (Balard) ou gros cristaux orthorhombiques ([118]) (voy. *Calcium*[210]) ou monocliniques ([121]), isomorphes du chlorure de baryum bihydraté ([120]). Selon von Hauer, ce sel est dimorphe ([122]).

Cristaux stables à l'air, solubles dans l'eau et dans l'alcool. D = 3,69 ([105]). Ce sel perd une molécule d'eau à 75° et commence à perdre la seconde à 120° ([124]).

Solubilités dans l'eau à diverses températures : 100 parties d'eau dissolvent

à	0°	20°	40°	60°	80°	100° (voy. *Calcium*[132])
$BaBr^2$	98	104	114	125	135	149

Poids spécifique des solutions, à 19°,5.

$BaBr^2$ %	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55 (voy. *Cal.*[220])
P. S.	1,045	1,092	1,114	1,201	1,262	1,329	1,405	1,485	1,58	1,685	1,80

La solution saturée bout à 115°.

Le bromure de baryum en solution aqueuse est décomposé par l'acide carbonique, avec séparation de brome et précipitation de carbonate de baryte (voy. *Strontium*[72]).

Perbromure de baryum. — L'action du brome sur le chlorure de baryum donne partiellement naissance à du perbromure et à du chlorure de brome, avec dégagement de 16 400 cal. Cette réaction est d'ailleurs limitée par la dissociation du perbromure et du chlorure de brome.

Il se fait en même temps une petite quantité du sel suivant (Berthelot) ([78]).

Chlorobromure de baryum $BaCl^2.BaBr^2$ ([78]). — Ce corps prend naissance par union des sels fondus, avec un dégagement de chaleur de 3000 cal, à froid.

C'est à la chaleur de formation et de dissociation du chlorobromure et du perbromure de baryum qu'il faut attribuer le déplacement du chlore par le brome, constaté dans l'action du brome sur le chlorure de baryum anhydre, à haute température.

HAUSER. Polyt. J. Dingler **173**-340-1864. — ([120]) HANDL. Sitz. Akad. Wien. **32**-242-1858. — ([121]) WERTHER. J. prakt. Chem. **91**-167-1864. — ([122]) VON HAUER. J. prakt. Chem. **80**-250-1860. — ([123]) KREMERS. An. Ph. Ch. Pogg. **99**-43-1856. — ([124]) BECKMANN. J. prakt. Chem. **27**-126-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

BIIODURE DE BARYUM $BaI^2 = 391{,}15$ (Ba : 35,13; I : 64,87.)

Préparation. — On l'obtient par dessiccation et fusion, dans un courant de gaz iodhydrique, de l'iodure hydraté.

L'emploi du gaz iodhydrique permet seul d'obtenir un iodure exempt d'oxygène. Même en opérant dans l'azote, il se produit, à la température de fusion, un départ d'iode (Tassilly) (voy. *Calcium*[223]).

Propriétés. — Corps blanc, très déliquescent, très soluble dans l'eau et l'alcool. $D = 4.917$ (voy. *Calcium*[121]).

Chaleur de formation : $Ba + I^2 = BaI^2$ sol. + 136 100 cal (69)
Chaleur de dissolution : BaI^2 + eau. . . . + 10 300 cal (voy. *Calcium*[223]).

BIIODURE DE BARYUM HYDRATÉ

Préparation. — 1° Saturation de l'acide iodhydrique par le carbonate de baryum, puis concentration de la liqueur.

2° Action de l'iode et du fer sur le carbonate de baryum, en présence d'eau. Prendre 1000 parties d'iode, 5000 parties d'eau, 300 parties de limaille de fer et du carbonate de baryum précipité en quantité correspondant à 150 parties de carbonate sec. Chauffer pendant trois ou quatre heures, filtrer et concentrer à pellicule (voy. *Calcium*[225]).

3° Action de l'iode sur un mélange de baryte et de sulfite de baryum en solution ([126])

$$SO^3Ba + BaO^2H^2 + I^2 = BaI^2 + SO^4Ba + H^2O.$$

4° Action de l'iode sur l'eau de baryte et filtration de l'iodate de baryum très peu soluble, qui se forme en même temps ([127]).

5° Les autres procédés de préparation de l'iodure de calcium s'appliquent évidemment à l'iodure de baryum.

Composition. — Les divers auteurs ne sont pas d'accord sur la composition de ce sel. Il semble bien exister plusieurs hydrates d'iodure de baryum, mais il est difficile de leur attribuer des formules incontestables, en raison de leur grande solubilité et de leur déliquescence.

D'après Croft ([127]), Thomsen ([129]) et Beckmann ([130]), l'iodure ordinaire cristallise avec $7H^2O$, en gros prismes fusibles dans leur eau de cristallisation. L'évaporation des solutions concentrées donnerait des cristaux volumineux d'hexahydrate, selon Lescœur ([131]).

En évaporant presque à sec, on obtiendrait des hydrates à 2 et 3 molécules d'eau. Ainsi, Werther ([132]) a signalé un bihydrate d'iodure, orthorhombique et isomorphe du bihydrate de bromure.

Enfin, à 125°, ces divers sels sont transformés en monohydrate, qui commence à se déshydrater à son tour à partir de 150° ([130]).

1883. — ([125]) Lescœur. An. Ch. (7)-**2**-99-1894. — ([126]) Wagner. Jahresb. Tech. 260-1862. — ([127]) Croft. J. prakt. Chem. **68**-402-1856. — ([128]) Kremers. An. Ph. Ch. Pogg. **111**-63-1860. — ([129]) Thomsen. Ber. Chem. Gesell. **10**-1343-1877. — ([130]) Beckmann. J. prakt. Chem. **26**-385-1882; **27**-126-1883. — ([131]) Lescœur. An. Ch. Ph. (7)-**2**-110-1894. — ([132]) Werther. J.

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Propriétés. — Poids spécifiques et teneurs des solutions à 19°5.

BaI^2 %	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60 (128) (voy. *Cal.*[220])
P. S.	1,045	1,091	1,143	1,201	1,265	1,333	1,412	1,495	1,596	1,704	1,825	1,970

L'iodure de baryum cristallisé est soluble dans l'alcool. Il se conserve bien dans l'air exempt d'acide carbonique, mais se détruit à l'air libre, par carbonatation et mise en liberté d'iode. Il est décomposé par l'acide chlorhydrique fumant, en chlorure de baryum et acide iodhydrique, sans séparation d'iode (134).

Ses dissolutions absorbent l'acide sulfureux (Péchard) (135).

L'iodure de baryum forme des iodures doubles cristallisables avec un grand nombre de métaux, zinc (133), cadmium, plomb (voy. *Calcium*[251]), mercure (136), antimoine (137), étain.

Applications. — L'iodure de baryum est parfois employé en thérapeutique. On l'a proposé contre la scrofule (138).

Combinaisons du baryum et de l'oxygène. — Il existe un protoxyde et un bioxyde de baryum anhydres. Le second est beaucoup plus stable que ses homologues du calcium et du strontium.

PROTOXYDE DE BARYUM $BaO = 155,4$ (Ba : 89,57 ; O : 10,45)

Préparation. — 1° Le nitrate de baryum, chauffé progressivement, fond puis se décompose avec dégagement de vapeurs nitreuses et boursouflement, en laissant pour résidu une masse caverneuse d'oxyde anhydre.

Si la température n'est pas suffisamment élevée, on obtient du bioxyde (Brügelmann) (voy. *Calcium*[255]) ou des mélanges de protoxyde et de bioxyde (Rammelsberg) (140).

2° Le carbonate de baryte est indécomposable à la chaleur des foyers ordinaires, mais, par mélange intime de 100 parties de carbonate avec 6 à 10 parties de charbon pur en poudre, il se dissocie suivant l'équation :

$$CO^3Ba + C = BaO + 2CO \text{ (141 à 144)}.$$

Cristallisation de l'oxyde de baryum amorphe. — 1° Calcination progressive et pas trop prolongée du nitrate de baryum (voy. *Calcium*[255]). Il en résulte des cristaux cubiques, de densité 5,72.

2° Calcination de l'hydrate dans un creuset d'alumine ou de graphite. On obtient des aiguilles hexagonales, de densité 5,32. Si l'on opère dans un creuset de platine, l'oxyde est cubique et sa densité égale celle de

prakt. Chem. **91**-551-1864. — (133) Péchard. C. R. **130**-1188-1900. — (134) Gramp. Ber. Chem. Gesell. **7**-1725-1874. — (135) Rammelsberg. An. Ch. Pharm. Lieb. **28**-225-1838. — (136) Rohrbach. An. Ph. Ch. Wiedm. **20**-169-1883. — (137) Schaeffer. An. Ph. Ch. Pogg. **109**-611-1860. — (138) Rothamel. An. Ch. Pharm. Lieb. **5**-353-1833. — (139) Guntz. B. Soc. Ch. (2)-**29**-490-1903. — (140) Rammelsberg. Ber. Chem. Gesell. **2**-148-1869 ; **7**-542-1874. — (141) Lunge. Polyt. J. Dingler **202**-76-1871. — (142) Scheurer-Kestner. B. Soc. Mulh. **36**-448. — (143) Rivière. B. Soc. Mulh. **36**-458. — (144) Dienheim. Brevet allemand 64549-1891. — (145) Moissan. An. Ch. Ph. (6)-**24**-260-1891. — (145 *a*) Vauquelin. An. Ch. (2)-**6**-10-1817. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

l'oxyde du nitrate (voy. *Strontium*[77]). L'oxyde de baryum cristallisé serait donc dimorphe.

3° La baryte fond à température plus basse que la chaux. Avec un arc de 50 volts et 25 ampères, elle est entièrement liquide et se prend par refroidissement en une masse de cristaux enchevêtrés (Moissan) (voy. *Calcium*[256]).

Propriétés physiques. — L'oxyde de baryum ou baryte anhydre, préparé par calcination rapide du nitrate, est une masse amorphe, généralement grisâtre. Il suffit d'une courte calcination dans l'hydrogène pour le rendre parfaitement blanc, mais, par une nouvelle calcination à l'air, il devient à nouveau gris, puis verdâtre ([130]). Comme on observe, dans l'action de l'hydrogène, une légère augmentation de poids, la coloration blanche pourrait bien résulter d'une hydratation superficielle.

Densité : 5,45 (voy. *Calcium*[121]), 4,73 (Karsten).

Propriétés chimiques. — Chaleur de formation : $Ba + O = BaO$ sol $+ 135\,400^{Cal}$ ([130]). (Guntz, Thermochimie de Berthelot, 1897.)

Le fluor réagit sur la baryte avec incandescence (Moissan) ([145]). L'oxygène est absorbé au rouge avec formation de bioxyde de baryum. Le soufre, fondu avec l'oxyde de baryum, donne un mélange de persulfure et de sulfate de baryum ([145 a]). Avec le gaz chlorhydrique sec, à froid, il se fait une attaque légère qui s'accélère par suite de la formation d'eau. L'attaque serait probablement nulle, s'il était possible d'opérer avec un oxyde rigoureusement anhydre (voy. *Calcium*[216]).

Avec le gaz sulfhydrique sec, la réaction est nulle à froid. A chaud, on obtient un oxysulfure : $3BaS, BaO$ (voy. *Calcium*[247]). Le gaz sulfureux s'unit à la baryte à 230° en donnant du sulfite de baryum : SO^3Ba (voy. *Calcium*[248]). L'acide sulfurique s'y combine avec incandescence.

Le gaz carbonique n'est pas fixé à froid, mais après échauffement préalable, il se combine avec incandescence. La température de la réaction peut s'élever à 1200°. Cette synthèse directe ne donne pas un carbonate défini ([146]) (Raoult). Avec le chlorate de potassium, entre 300° et 500°, on obtient du perchlorate de potasse et du bioxyde de baryum ([147]).

La baryte s'hydrate avec une très grande énergie, puis se dissout : $BaO +$ eau $= BaO^2H^2$ diss. $+ 28\,100^{cal}$ (Berthelot) ([60]).

La vitesse de la réaction et, par suite, la température sont d'autant plus élevées que la baryte a été plus violemment chauffée (H. Rose) ([156]).

Action de la baryte sur les alcools. — Le produit de la combinaison de la baryte anhydre avec l'alcool méthylique a été isolé par Dumas et Péligot ([148]), et le composé éthylique, par Berthelot ([149]).

([146]) Raoult. C. R. **92**-1110-1881. — ([147]) Fowler et Grant. J. chem. Soc. **57**-280-1890. — ([148]) Dumas et Peligot. An. Ch. Ph. (2)-**58**-17-1835. — ([149]) Berthelot, An. Ch. (3)-**46**-180-1856.

[H. COPAUX.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Combinaison méthylique. De Forcrand [150] n'a pu reproduire la combinaison $BaO, 2CH^4O$, obtenue par Dumas et Péligot en évaporant dans le vide une solution méthylique de baryte, mais il a préparé le composé : $3BaO.4CH^4O$, en évaporant le liquide à 135°, dans un courant d'hydrogène sec.

Si l'on évapore à froid cette solution sur l'acide sulfurique, on obtient de petits prismes brillants, de formule $BaO.2CH^4O.2H^2O$ [151]. La solution méthylique de baryte ne précipite pas par une petite quantité d'eau, mais elle précipite par un excès.

Combinaison éthylique. L'alcool absolu dissout la baryte anhydre avec coloration jaune. La liqueur se trouble à l'ébullition et dépose une substance grenue qui se redissout par refroidissement

$$2C^2H^6O + 2BaO = Ba(C^2H^5O)^2 + BaO^2H^2$$ [152] (voy. *Calcium* [265]).

La solution éthylique de baryte se trouble sous l'action d'une trace d'eau ; elle sert à vérifier la déshydratation de l'alcool. Des combinaisons analogues s'obtiennent avec les alcools butylique et amylique, avec la glycérine [153] et la mannite [154].

Ces corps ne sont pas, selon de Forcrand, de véritables alcoolates métalliques, mais des composés d'addition [155].

PROTOXYDE DE BARYUM HYDRATÉ

Préparation. — 1° Action de l'eau sur l'oxyde anhydre.

2° Déplacement d'un sel de baryum par la soude [157]. A la solution bouillante du nitrate ou du chlorure, ajouter la quantité équivalente de soude, puis refroidir. La baryte hydratée se dépose en cristaux.

Procédés industriels. — 1° Décomposition du sulfure de baryum à haute température par la vapeur d'eau surchauffée (voy. *Strontium* [81]). Le sulfure provient de la réduction de la barytine par le charbon, ou de l'action de l'hydrogène sulfuré sur le carbonate de baryte, chauffé à 360° [158].

2° Traitement du sulfure par les oxydes métalliques, en présence de l'eau. Il se fait une double décomposition, avec dépôt de sulfure métallique ; la baryte passe en solution. Les oxydes proposés sont ceux de zinc [159, 160], (voy. *Strontium* [84]) de cuivre [161, 162, 163] et de plomb [164].

3° Oxydation du sulfure de baryum sous l'action combinée de l'air et des boues de manganèse (voy. *Strontium* [82]).

4° Réduction par le charbon des sulfates mélangés de baryum et de

— [150] De Forcrand. C. R. **102**-1597-1886. — [151] De Forcrand. C. R. **102**-1557-1886. — [152] De Forcrand. C. R. **97**-170-1883. — [153] Berthelot. An. Ch. Ph. (3)-**61**-460-1861. — [154] Ubaldini. An. Ch. Ph. (5)-**57**-213-1859. — [155] De Forcrand. C. R. **120**-737-1895. — [156] H. Rose. An. Ph. Ch. Pogg. **86**-283-1852. — [157] Mohr. Ar. der Pharm. (2)-**88**-58-1856. — [158] Leroy et Segay. Brevet allemand 100969. — [159] Müller. J. prakt. Chem. **82**- 52-1861. — [160] Rosenthiel. J. Pharm. Ch. (4)-**15**-308-1872. — [161] Stahlschmidt. Polyt. J. Dingler **82**-30-1841. — [162] Nicklis. Jahresb. Techn. 274-1869. — [163] Asselin. Polyt. Centr. Bl. 58-1855. — [164] Tessié du Motay. B. Soc. Ch. (1)-**17**-335-1872. — [165] Tessié du Motay. B.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

sodium (voy. *Strontium*[80]). Il se forme, après lessivage, du sulfhydrate de sodium et de la baryte.

5° Décomposition du carbonate de baryte, au rouge en présence de charbon ([165]).

Pour éviter l'attaque des vases, dans cette réaction déjà indiquée à propos de l'oxyde anhydre, Bonnet ([166]) place le mélange dans une gaine de papier. La couche de charbon formée protège le creuset et permet d'extraire facilement la masse après l'opération.

6° Décomposition du carbonate au rouge dans un courant de vapeur d'eau (voy. *Strontium*[85]).

7° Action du fer chromé sur le carbonate de baryte. Le carbonate de baryte, mêlé à 25 pour 100 de fer chromé, et chauffé à 1200°, abandonne son acide carbonique. L'oxyde de baryum est mis en liberté sans formation de chromate. On lessive la masse pour en extraire la baryte ([167]).

8° Action de l'oxyde de zinc sur le chlorure de baryum au rouge blanc. Il se forme de l'oxyde de baryum et du chlorure de zinc qui se volatilise et qu'on récupère pour le transformer à nouveau en oxyde ([172]).

9° Fusion du sulfure de baryum avec du charbon et un métal ou un oxyde métallique, au four électrique. Il se fait du carbure de baryum qu'on décompose par l'eau, tandis que le métal employé reste à l'état de sulfure ([168]).

10° Action du carbone sur le sulfate de baryte à la température de l'arc.

$$SO^4Ba + 4C = BaS + 4CO$$
$$3SO^4Ba + BaS = 4BaO + 4SO^2 \ ([169]).$$

Une telle réaction ne peut s'accomplir qu'à très haute température.

11° Électrolyse du chlorure de baryum avec une anode soluble de fer. La baryte se forme à la cathode, tandis que le fer se dissout à l'anode à l'état de chlorure. Ce dernier sert ensuite à transformer le sulfate ou carbonate alcalino-terreux en chlorure ([170]).

12° Électrolyse d'une solution de chlorure et sulfure de baryum. Il se forme de la baryte à la cathode et du soufre à l'anode ([171]).

Une revue critique de ces procédés a été faite par Heinz ([172]).

Composition des hydrates de baryte. — L'hydrate de baryte cristallisé, obtenu par refroidissement des dissolutions chaudes de baryte, a pour formule : $BaO^2H^2, 7H^2O$ (voy. *Strontium*[92]) ou $BaO^2H^2, 8H^2O$ ([150]) (voy. *Strontium*[93,95]) ou $BaO^2H^2, 9H^2O$ (voy. *Strontium*[96,97]).

Ce corps, séché dans le vide, se transforme aisément en monohydrate BaO^2H^2, H^2O. Celui-ci, à 75°, donne l'hydroxyde BaO^2H^2, dont l'eau de

Soc. Enc. 473-1857. — ([166]) Bonnet. Brevet allemand 104171-1898. — ([167]) P. Kestner. B. Soc. Ind. Nord 29-1892. — ([168]) Limb. Brevet français 294727. — ([169]) Bradley et Jacobs. Z. Elektr. 7-425-1900. — ([170]) Taquet. Brevet allemand 71783-1893. — ([171]) Brochet et Ranson. Brevet français 302618-1900. — ([172]) Heinz. Chem. Zeit. 25-199-1901. — ([173]) Mau-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

constitution ne s'élimine que par calcination prolongée dans l'hydrogène ([130]).

Il existerait en outre, des hydrates à 2 et 7 molécules d'eau (voy. *Strontium*[102]) et un hydrate supérieur à l'octohydrate (voy. *Strontium*[100]).

Tension de ces hydrates (voy. *Strontium*[100]) :

t.	10°	20°	30°	40°	70°	77°	100°
$BaO^2H^2.8H^2O$:	2,3mm	4,2mm	11,5mm	17mm	174mm		
$BaO^2H^2.H^2O$:	—	—	—	—	—	14mm	45mm

L'hydroxyde de baryum BaO^2H^2 est une poudre amorphe de densité 4,49 (voy. *Calcium*[121]).

Propriétés physiques. — L'hydrate ordinaire se présente en cristaux octaédriques ([175]) ou tétragonaux (voy. *Strontium*[106]), incolores et transparents, de densité 1,656 (voy. *Calcium*[121]), ou 2,188 ([174]), fusibles à 78°,5, avec déshydratation et transformation en hydroxyde BaO^2H^2 indécomposable au rouge ([130, 176]). La baryte hydratée émet une lumière jaune dans le tube de Crookes; la baryte anhydre reste obscure (voy. *Calcium*[57]). L'hydrate se dissout dans l'eau, en formant une liqueur aisément sursaturable.

Solubilité à diverses températures ([177]) dans 100 parties d'eau :

t	Hydrate exprimé en BaO.	t	BaO	t	BaO
0°	1,5	30	5,0	60	18,76
5°	1,75	35	6,17	65	24,67
10°	2,22	40	7,36	70	51,9
15°	2,89	45	9,12	75	56,85
20°	3,48	50	11,75	80	90,77
25°	4,19	55	14,71		

Chaleur de dissolution : pour $BaO^2H^2.8H^2O$ + eau : + 14 100cal ([69]).

Ce corps est moins soluble dans les solutions de sels alcalins que dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Par contre, l'alcool ne précipite pas l'eau de baryte ([130]).

Tension d'efflorescence : — 4mm,2 ([178]).

Conductibilité électrique de la solution (Hg = 1) ([179]).

BaO^2H^2 %.	c
0,016	4293,10 [11]
0,534	1202,10-9
2,137	4359,10-9

Propriétés chimiques. — Chaleur de formation :

$BaO^2H^2 + 8H^2O$ liq. $= BaO^2H^2.8H^2O$ crist. + 24 300cal (Berthelot) ([69]).

L'hydrate de baryte est une base puissante, formant avec les acides des sels incolores, quand l'acide est lui-même incolore.

Action de l'acide carbonique : L'acide carbonique sec n'est pas fixé

MENÉ. C. R. **96**-1730-1883. — ([174]) FILHOL. J. Pharm. Ch. (3)-**7**-271-1845.— ([175]) ARTUS. J. prakt. Chem. **6**-175-1835. — ([176]) RICHARDS et CHURCHILL. Chem. N. **79**-149-1899. — ([177]) ROSENSTHIEL et RÜHLMANN. Jahresb. 314-1870. — ([178]) LESCŒUR. C. R. **103**-1260-1886. — ([179]) OSTWALD. J. prakt. Chem. **33**-352-1886. — ([180]) GEUTHER. An. Ch. Pharm. Lieb. **123**-119-1862. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

par l'hydroxyde sec BaO^2H^2 jusqu'à 120°. A température plus élevée, la transformation en carbonate est complète (Beckmann) (130).

L'hydrate $BaO^2H^2.H^2O$ ne fixe pas davantage le gaz carbonique, contrairement aux hydrates correspondants de calcium et de strontium, mais s'il renferme une quantité d'eau supérieure à celle de la formule, il se transforme en carbonate (184). Cependant, cette transformation est toujours partielle (Scheibler) (voy. *Strontium* 108).

L'oxychlorure de phosphore réagit à la température ordinaire sur l'hydrate de baryte avec formation de phosphate de baryte et d'acide chlorhydrique (180).

L'eau de baryte agit faiblement à la température ordinaire sur le sulfure de carbone. A 100°, il se fait du carbonate et du sulfhydrate de baryum (181). (voy. *Calcium* 288). Elle réagit sur le sulfure d'antimoine à l'ébullition en formant du kermès et du sulfoantimoniate de baryum dissous (182).

Lorsqu'on soumet à l'électrolyse une solution de baryte, le volume d'oxygène, dégagé à l'anode, est inférieur à la moitié du volume d'hydrogène formé à la cathode. Une partie de l'oxygène est sans doute absorbée pour la formation de peroxyde d'hydrogène ou de baryum (Duter) (183).

Applications de la baryte. — Les principaux usages de la baryte sont l'extraction du sucre, la purification des eaux industrielles, l'épilage des peaux destinées à la tannerie, et le durcissement des pierres calcaires (225).

Un mélange d'hydrate et de sulfate de baryte possède des propriétés couvrantes supérieures à celles du blanc de zinc; on l'applique, avantageusement, en peinture, grâce à sa résistance aux agents atmosphériques.

Dans l'épuration des eaux, la baryte offre, sur le carbonate de soude, l'avantage de laisser une moindre quantité de sels solubles dans le liquide.

BIOXYDE DE BARYUM ANHYDRE $BaO^2 = 169,4$ (Ba : 81,11; O : 18,89)

Historique. — La peroxydation de la baryte anhydre avait été soupçonnée dès les premières années du XIXe siècle. Thénard la mit hors de doute en 1818 (voy. *Calcium* 297).

Préparation. — 1° On fait agir l'oxygène sur la baryte anhydre à 450°. L'énergie de la combinaison est variable avec l'état physique de l'oxyde; elle est faible quand la baryte a été préparée à température très élevée (187), plus considérable avec l'oxyde poreux obtenu par calcination du nitrate. On a conseillé autrefois de calciner le nitrate dans une cornue de porcelaine jusqu'à disparition des gaz nitreux. Quand il ne passe plus que de l'oxygène, on cesse de chauffer et l'on recueille du bioxyde (188).

(181) Chancel et Parmentier. C. R. **99**-892-1884. — (182) Weppen. Ber. Chem. Gesell. **8**-525-1875. — (183) Duter. C. R. **104**-354-1887. — (184) Claesson. Ber. Chem. Gesell. **9**-174-1876. — (185) Paisse. An Ch. (1)-**39**-321-1801. — (186) Dartigues. An. Ch. Ph. (1)-**40**-60-1802. — (187) Boussingault. C. R. **84**-521-1877. — (188) Quesneville. An. Ch. Ph. (2)-**36**-108-1827. —

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

La baryte, parfaitement anhydre, ne se peroxyde pas [189]. Ainsi, un oxyde, obtenu par calcination d'un mélange de carbonate et de charbon, n'absorbe pas l'oxygène à 500° (Le Chatelier) [190].

Dans l'air saturé de vapeur d'eau à 20°, l'absorption est rapide, mais on obtient un produit fondu, mélange de un tiers de bioxyde anhydre et de deux tiers d'hydrate de protoxyde [190].

L'*hydrate* de baryte absorbe mal l'oxygène. Dans l'extraction de l'oxygène de l'air par la méthode primitive de Boussingault, le protoxyde était ensuite transformé en bioxyde par un courant d'air sec.

La difficulté de régénérer le bioxyde après plusieurs opérations fit remplacer cette manière de faire par la décomposition du bioxyde sous pression réduite.

2° On peut faire réagir quatre parties de chlorate de potasse fondu sur une partie de baryte anhydre [191]. Il faut lessiver ce produit pour éliminer le chlorure de potassium; le procédé revient en somme à préparer de l'hydrate de bioxyde.

3° Calcination de deux parties de baryte anhydre avec une partie d'oxyde de cuivre dans une cornue de fer [192].

4° Un mélange de carbonate de baryum, de charbon et de magnésie est chauffé dans un four continu, dont la température va de 400° à 500° jusqu'à 1200°. La baryte se forme à la partie supérieure, descend et se convertit en peroxyde à la partie inférieure (Mond) [193].

5° Déshydratation du bioxyde hydraté. On chauffe l'hydrate de bioxyde à 700° dans l'oxygène pur et sec. Le bioxyde obtenu n'est pas entièrement pur; il contient une petite quantité d'hydrate de protoxyde [190].

Brodie (voy. *Calcium* [206]) conseille de sécher dans le vide l'hydrate de bioxyde cristallisé. Il est douteux que le produit, ainsi obtenu, soit exactement du bioxyde [187].

Composition. — Bien que l'existence du bioxyde de baryum anhydre puisse être difficilement mise en doute, ce corps n'est sans doute pas le seul produit de la peroxydation de la baryte. Ainsi, d'après Rammelsberg [194], le résidu de la calcination du nitrate, en vase clos, a pour composition Ba^3O^4.

Brodie, dans ses expériences, n'a jamais obtenu, par oxydation directe, un corps entièrement bioxydé. En outre, en opérant avec le chlorate de potasse, le produit de l'oxydation est, d'après lui, un sesquioxyde. Des échantillons de bioxyde commercial, analysés par Berthelot [195], répondaient également à la formule du sesquioxyde.

Propriétés physiques. — Le bioxyde de baryum est une poudre blanche, stable à la température ordinaire et pouvant être conservée plusieurs années sans perte d'oxygène (Berthelot) [196].

Sous une dépression de 7 à 8 cm de mercure, il se décompose à 800°,

[189] Boussingault. An. Ch. Ph. (3)-**35**-5-1852. — [190] H. Le Chatelier. C. R. **115**-654-1892. — [191] Liebig et Wœhler. An. Ph. Ch. Pogg. **24**-167-1832. — [192] Wanklyn. Brevet anglais 3261-1872. — [193] Mond. Brevet anglais 1685-1883. — [194] Rammelsberg. Ber. Chem. Gesell. **7**-542-1874. — [195] Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**6**-210-1875. — [196] Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**14**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

c'est-à-dire à une température où il peut se former, si la pression est égale à la pression atmosphérique ([189, 206]).

Tensions de dissociation du bioxyde de baryum anhydre ([190]) :

t°. . .	520	555	650	670	720	735	750	775	785	790
tension.	20mm	25	65	80	210	260	340	510	620	670

Ces tensions varient d'ailleurs avec le degré de décomposition. Elles sont beaucoup plus élevées au début de la décomposition qu'à la fin, et la dissociation du bioxyde exige l'intervention de l'eau.

Propriétés chimiques. — Chaleur de formation :

$$BaO + O = BaO^2 + 12\,100^{cal}\ ([69]).$$

Le bioxyde de baryum se délite au contact de l'eau et s'hydrate avec beaucoup moins d'énergie que la baryte :

$$BaO^2 + H^2O\ liq. = \text{hydrate cryst.} + 2800^{cal}\ ([69]).$$

L'hydrogène le réduit avec incandescence et formation d'hydrate de baryte (Gay-Lussac et Thénard) ([197]).

L'oxyde de carbone et l'acide sulfureux brûlent à son contact à haute température, en formant du carbonate et du sulfate de baryum (Wœhler) ([198]).

Le bioxyde de baryum est réduit par le gaz ammoniac à très haute température avec transformation en hydrate de protoxyde et dégagement d'azote ([199]).

Avec l'acide sulfurique concentré, à la température ordinaire, il dégage de l'oxygène ozonisé, et la quantité du gaz émis n'est pas proportionnelle à celle du bioxyde employé ([200]). A 0°, on obtient de l'acide persulfurique et si l'on opère avec un excès de bioxyde, la masse émet des vapeurs épaisses, possédant une odeur particulière et composées peut-être d'anhydride persulfurique ([201]). Avec les hydracides on obtient l'eau oxygénée. Le bioxyde pulvérisé réagit sur le chlorure de manganèse cristallisé avec dégagement d'oxygène ; il reste du sesquioxyde de manganèse.

Les nitrates de plomb et d'argent réagissent sans formation de peroxydes. On obtient de l'oxygène, du nitrate de baryum, plus de l'oxyde de plomb dans le premier cas et de l'argent métallique dans le second ([202]).

Le ferricyanure de potassium est réduit en ferrocyanure double de baryum et potassium, avec mise en liberté d'oxygène ([203]). Mélangé au charbon et aux matières organiques en poudre, il s'enflamme par le frottement.

Analyse. — Le dosage de l'oxygène actif, dans le bioxyde de baryum, se fait par voie iodométrique, en liqueur chlorhydrique ([204]), ou par addition de permanganate de potasse à la liqueur sulfurique.

Le premier procédé est d'un usage beaucoup plus commode. Cepen-

455-1878. — ([197]) Gay-Lussac et Thénard. Rech. physico-chimiques. — ([198]) Wœhler. An. Ch. Pharm. Lieb. **78**-125-1851. — ([199]) Michel et Grandmougin. Ber. Chem. Gesell. **26**-2567-1893. — ([200]) Houzeau. An. Ch. Ph. (3)-**62**-129-1861. — ([201]) Berthelot. An. Ch. Ph. (6)-**26**-554-1892. — ([202]) Spring et Lucion. B. Soc. Ch. (3)-**3**-4-1890. — ([203]) Kassner. Z. angew. Ch. 448-1890. — ([204]) Ber-

[H. COPAUX.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

dant, d'après Rammelsberg (194), il laisse échapper une petite quantité d'oxygène en nature.

Applications. — Le bioxyde de baryum sert au blanchiment de la soie grège et du coton, à la décoloration des cheveux, et surtout à la fabrication de l'eau oxygénée.

En 1900, quatre usines en France fabriquaient en tout 875 tonnes de bioxyde de baryum par an (205). La production annuelle du monde entier est évaluée à 10 000 tonnes (172).

BIOXYDE DE BARYUM HYDRATÉ $BaO^2.8H^2O$

Préparation. — 1° Par l'action de l'eau oxygénée sur l'eau de baryte, on obtient un précipité blanc, cristallisé de bioxyde. Il faut opérer avec un excès d'alcali pour éviter la formation des combinaisons de bioxyde et d'eau oxygénée (voy. *Calcium* 397) (Thénard).

2° Action de l'eau sur le bioxyde de baryum (voy. *Bioxyde anhydre*).

Formation. — 1° L'eau de baryte, abandonnée vers 5°, à l'air exempt d'acide carbonique, laisse déposer, après quelques semaines, des cristaux d'hydrate de bioxyde (?) (210).

2° Le peroxyde d'acétyle, qu'on obtient par action du bioxyde de baryum sur l'acide acétique anhydre, se transforme, au contact de l'eau de baryte, en acétate de baryum et bioxyde hydraté (Brodie) (211).

Composition. — Le bioxyde de baryum hydraté est généralement considéré comme un octohydrate (212). Cependant, la question de savoir si l'hydrate est à 7 ou $8H^2O$ est difficile à décider, en raison de la finesse des cristaux et de leur facile efflorescence (Berthelot) (213).

Il existe, en outre, un décahydrate, obtenu par lavage à grande eau du composé $BaO^2.H^2O^2$, décrit plus loin (Berthelot) (214).

Enfin, un monohydrate $BaO^2.H^2O$ résulte de la décomposition spontanée, à l'état sec, de ce même corps $BaO^2.H^2O^2$. Ce monohydrate est stable en vase couvert, mais se déshydrate complètement dans le vide sec (Schœne) (215).

Propriétés physiques. — Le bioxyde de baryum hydraté se présente en cristaux quadratiques, d'aspect feuilleté, insolubles dans l'alcool et dans l'éther, et détruits par l'eau, à laquelle ils communiquent une réaction alcaline (216).

Ce corps est peu à peu décomposable, même en flacon bouché.

TRAND. B. Soc. Ch. (2)-**33**-148-1880. — (205) GUILLET. Statistique des industries inorganiques en 1900. — (206) MÜLLER. Pharm. Zeit. Berlin **34**-665. — (207) SPRING. B. Soc. Ch. (3)-**1**-180-1889. — (208) WELTZIEN. B. Soc. Ch. (1)-**5**-272-1866. — (209) KWASNIK. Ar. der Pharm. **29**-9-1891. — (210) DE SAUSSURE. An. Ch. Ph. (2)-**44**-25-1830. — (211) BRODIE. An. Ch. Ph. Lieb. **108**-79-1858 ; J. chem. Soc. **4**-201-1852. — (212) SCHŒNE. Ber. Chem. Gesell. **13**-805-1880. — (213) BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-**6**-209-1875. — (214) BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-**21**-157-1880. — (215) SCHŒNE. An. Ch Pharm. Lieb. **192**-274-1878. — (216) BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-**14**-433-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Propriétés chimiques. — *Action des halogènes.* En présence de l'eau, le chlore ([217]) et l'iode se combinent au bioxyde de baryum avec dégagement d'oxygène non ozonisé. Dans le cas de l'iode, il ne se forme pas d'acide iodique (Brodie) ([211]).

Action des acides. — Les acides carbonique, chlorhydrique ou sulfurique donnent de l'eau oxygénée et les sels de baryum correspondants.

Il est à remarquer que l'action de l'acide, très facile avec l'hydrate humide, est incomplète avec l'hydrate sec et partiellement altéré ([218]).

L'acide chromique, réagissant sur l'eau de baryte en présence d'eau oxygénée, donne naissance à un précipité chamois, explosif après dessiccation. Ce composé paraît être une combinaison hydratée d'acide chromique et de bioxyde de baryum (Péchard) ([219]).

Action des oxydes métalliques. — Une très faible quantité d'oxyde d'argent suffit pour décomposer entièrement l'hydrate de bioxyde humide ([211]). L'hydrate manganeux, passe à l'état de bioxyde ([220]); avec le bioxyde de manganèse en présence d'acide chlorhydrique, il se dégage de l'oxygène exempt de chlore (Schœnbein) ([221]).

Action des sels métalliques (Kwasnik) ([209]). — Le bioxyde de baryum réduit le ferricyanure de potassium en liqueur alcaline; il réduit également la solution alcaline d'hypochlorite de baryum. Ajouté à une solution chlorhydrique de chlorure stanneux, il donne un oxyde $Sn^2O^7H^2$ ([207]).

Les sulfates et les carbonates alcalins en solution le transforment en carbonate et sulfate de baryum, en même temps qu'il se fait des hydrates alcalins et de l'oxygène ([208]). Le nitrate d'argent le réduit avec dégagement d'oxygène ([222]).

Applications. — Le broxyde de baryum hydraté est utilisé pour la préparation de l'eau oxygénée.

Oxydes de baryum et eau oxygénée $BaO^2.H^2O^2$ ([215]). — Ce composé se forme par l'action directe de l'eau oxygénée sur l'hydrate de peroxyde de baryum en quantités équivalentes. Quand le précipité est formé, on ajoute deux à trois fois autant d'eau oxygénée, et on abandonne un ou deux jours.

On l'obtient aussi par l'action de l'ammoniaque sur une solution d'un sel de baryum dans l'eau oxygénée.

Il se présente en petits cristaux monocliniques, quelquefois jaunâtres. Ce corps est toujours instable; il devient spontanément jaune, puis dégage de l'oxygène et repasse au blanc en se transformant en monohydrate de bioxyde.

— $BaO, 2H^2O^2$. — Dans l'addition d'eau oxygénée à la baryte en liqueurs étendues, il se forme, d'après le dégagement thermique, d'abord une combinaison très riche en eau oxygénée, puis une autre combinaison : $BaO, 2H^2O^2$.

1878. — ([217]) Baudrimont. C. R. **62**-829-1866. — ([218]) Thomsen. Ber. Chem. Gesell. **7**-74-1874. — ([219]) Péchard. C. R. **113**-39-1891. — ([220]) Brodie. J. chem. Soc. **11**-442-1861. — ([221]) Schœnbein. An. Ph. Ch. Pogg. **105**-258-1859. — ([222]) Brodie. J. chem. Soc. **7**-304-1855. — ([223]) De For-

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Ce dernier corps est biacide; une addition nouvelle de baryte le sature en formant un composé de formule brute : $2BaO.2H^2O^2$ (de Forcrand) [225].

Un grand excès d'eau oxygénée donne des hydrates de peroxyde : BaO^3 et BaO^4 à 8 ou 10 molécules d'eau (de Forcrand) [224].

Oxychlorure de baryum $BaCl^2.BaO.5H^2O$. — **Préparation.** Action de l'hydrate de baryte sur le chlorure de baryum (André) [226].

Chauffer, à l'ébullition, 200 grammes de chlorure de baryum cristallisé avec 500 grammes d'eau, retirer du feu et ajouter peu à peu 30 gr. de baryte pulvérisée. Chauffer encore cinq minutes et filtrer. Quand la température s'est abaissée à 25°, le corps se dépose; on décante alors et l'on essore rapidement les cristaux (voy. *Calcium* [309]).

Le rendement de cette préparation est faible, et si l'on n'opère pas dans des conditions précises, on obtient des mélanges cristallisés d'oxychlorure et d'hydrate ou de chlorure de baryum [130-227].

Propriétés. — L'oxychlorure de baryum est un corps cristallisé en petites lamelles nacrées, groupées en mamelons, altérables par l'eau froide, l'alcool et l'acide carbonique. Séché dans le vide, il perd une partie de son eau. Chaleur de formation :

$BaCl^2 + BaO + 5H^2O$ liq. $= BaCl^2, BaO, 5H^2O + 59\,200^{cal}$ (voy. *Calcium* [325]).

Hypochlorite de baryum. — Ce sel n'a jamais été isolé.

Chlorure de baryte. — Le *chlorure de baryte*, analogue au chlorure de chaux, résulte de l'action du chlore sur l'hydrate de baryte [228]. Son étude est très incomplète (voy. *Calcium* [325, 345], *Strontium* [105]).

La baryte, absolument sèche, n'absorbe pas le chlore, mais un léger excès d'eau permet au gaz de se fixer. Pour un excès d'eau correspondant à $BaO^2H^2 + H^2O$, le produit renferme 3,5 pour 100 de chlore actif, et pour $BaO^2H^2 + 3{,}75\,H^2O$, 27,6 pour 100 de chlore actif.

L'absorption du gaz s'arrête quand deux atomes de chlore se sont fixés sur une molécule d'hydrate BaO^2H^2. D'ailleurs, la majeure partie se retrouve à l'état de chlorure et de chlorate, mais non pas d'hypochlorite.

Une solution de baryte saturée de chlore, puis mise en présence d'eau oxygénée, se décompose avec dégagement d'oxygène (Brodie) [229].

Chlorite de baryum $BaCl^2O^4.H^2O$. — On l'obtient par la saturation de l'acide chloreux au moyen de l'eau de baryte, puis évaporation rapide à chaud jusqu'à pellicule, et enfin évaporation dans le vide, à froid (Millon) (voy. *Strontium* [115]). Le chlorite de baryum se détruit à 235°.

GRAND. C. R. **130**-716-1900. — [224] DE FORCRAND. C. R. **130**-854-1900. — [225] LENGAUCHEZ. Soc. Ingén. civils 1898. — [226] G ANDRÉ. C. R. **93**-58-1881. — [227] BECKMANN. Ber. Chem. Gesell. **14**-2151-1881. — [228] GROUVELLE. An. Ch. Ph. (2)-**17**-40-1821. — [229] BLOXAM. J. chem. Soc. **16**-324-1863. — [231] THOMPSON. Ph. Mag. (5)-**31**-510-1847.— [232] RAMMELSBERG. An. Ph. Ch.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

CHLORATE DE BARYUM $BaCl^2O^6.H^2O$

Préparation. — 1° Saturation de l'acide chlorique par la baryte ou son carbonate (Vauquelin) (voy. *Strontium*[114]).

2° Action du chlorate d'ammoniaque sur le carbonate de baryte ([231]).

3° Action du chlore sur l'hydrate ou le carbonate de baryte à 80°, au sein de l'eau (voy. *Calcium*[372]). En ce dernier cas, le chlorate est mélangé de chlorure, qu'on peut séparer, en majeure partie, par cristallisation, on précipite le reste par le phosphate d'argent.

Propriétés. — Cristaux prismatiques, monocliniques ([232]), incolores et brillants (voy. *Strontium*[116]), de saveur piquante, insolubles dans l'alcool, solubles dans l'eau : $d = 3{,}179$ (voy. *Calcium*[89]).

Chaleur spécifique de 17° à 47° = 0,157 (voy. *Calcium*[95]).

Solubilité à diverses températures (voy. *Calcium*[152]). 100 parties d'eau dissolvent :

à.	0	20	40	60	80	100°
Sel anhydre.	22,8	37	52,1	77,5	98	126,4

Point d'ébullition de la solution saturée : 111°.

Action de la chaleur : le chlorate de baryum retient une molécule d'eau jusqu'à 180° (voy. *Strontium*[115]). A 250°, il perd de l'oxygène et un peu de chlore ; il se forme, en même temps, du perchlorate, puis le sel fond à 414° (voy. *Calcium*[91]).

Suivant Potilitzin ([233]), la décomposition, très lente à 300°, s'accélère jusqu'à 400°. A cette température, le sel a perdu 10 pour 100 d'oxygène et s'est transformé en un mélange de perchlorure et de perchlorate. En même temps, il se fait une réaction secondaire avec perte de chlore et formation d'une petite quantité d'oxyde.

Le chlorate de baryum fait explosion avec les substances réductrices ([234-235]). L'iode réagit sur lui avec formation d'acides iodique et chlorique et d'iodure de baryum ([235]). Avec l'acide sulfureux à 60°, on obtient du sulfate de baryum et de l'anhydride hypochloreux. L'acide sulfurique le décompose avec dégagement de lumière.

Chaleur de formation : $Cl^2 + O^6 + Ba = Cl^2O^6Ba$ solide + 171 200 cal ([69]).

Applications. — Le chlorate de baryum est utilisé en pyrotechnie (feux verts).

PERCHLORATE DE BARYUM $Cl^2O^8Ba.3H^2O$

Préparation. — 1° Saturation de l'acide perchlorique par la baryte ou son carbonate ([237]) (voy. *Calcium*[374]).

L'acide perchlorique peut être obtenu par précipitation du perchlorate

Pogg. **90**-16-1853. — ([233]) Potilitzin. J. Soc. russe 339-1887. — ([234]) Vauquelin. An. Ch. (1)-**93**-318-1815. — ([235]) Duflos. Ar. Sc. ph. nat. **23**-306. — ([236]) Hodgkinson et Young. Chem. N. **66**-199-1892. — ([237]) Groth. An. Ph. Ch. Pogg. **133**-226-1868. — ([238]) O. Henry. An. Ch. Pharm. Lieb. **31**-

[H. COPAUX.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

de potassium au moyen de l'acide fluosilicique. Après filtration, on évaporc à sec, puis on reprend par l'alcool qui dissout le perchlorate de baryum.

2° Action de la baryte caustique sur le perchlorate de zinc [238].

3° Précipitation du perchlorate d'argent par le chlorure de baryum [237].

Formation. — Par calcination du chlorate de baryum à 400°, on obtient un mélange de chlorure et de perchlorate de baryum [233].

Propriétés. — Sel cristallisé en longs prismes, isomorphes avec le perchlorate de lithium [239], non déliquescents. Ils deviennent très hygroscopiques lorsqu'ils renferment de l'acide perchlorique libre. Ils sont solubles dans l'eau et l'alcool.

En présence d'acide sulfurique à la température ordinaire, le sel perd deux molécules d'eau; il devient anhydre à 100°. Sa décomposition commence à 400°, elle est complète à 460°. A cette température, le sel a perdu 38 pour 100 d'oxygène et un peu de chlore (Potilitzin) [235].

Chaleur de formation :

$$Cl^2 + O^8 + Ba = Cl^2O^8Ba \text{ sol.} + 201\,400^{cal}\ [60].$$

Oxybromure de baryum $BaO.BaBr^2.5H^2O$. — **Préparation.** — Action de la baryte sur le bromure de baryum. Dissoudre à l'ébullition 300 gr. de bromure de baryum cristallisé dans 330 gr. d'eau, puis ajouter 30 gr. de cristaux de baryte finement pulvérisés. Par refroidissement, on obtient environ 40 gr. d'oxybromure cristallisé (voy. *Calcium* [225]).

Propriétés. — Ce corps, formulé aussi comme un heptahydrate [150], est dissocié par l'eau et l'alcool, décomposé par l'acide carbonique.

Chaleur de formation :

pour $BaO + BaBr^2 + 5H^2O$ liq. : + 41 200 cal (voy. *Calcium* [225]).

A 120° dans l'air sec, il est converti en bihydrate.

Hypobromite de baryum $BaBr^2O^2, xH^2O$. — Le brome réagit sur l'eau de baryte en donnant un liquide doué de propriétés oxydantes et qui, évaporé dans le vide, abandonne des cristaux décomposables par la chaleur, la lumière et le brome en excès (voy. *Calcium* [206]).

Les proportions à prendre pour l'obtenir sont les suivantes : 100 gr. d'hydrate de baryte, 100 cm^3 de brome et 3 litres d'eau (Knop) [240].

La dissolution saturée d'acide carbonique abandonne du brome, puis précipite du carbonate [241].

Chaleur de formation :

$Ba + O^2 + Br^2$ liqu. $= Ba\,Br^2O^2$ dissous + 168 400 cal (Berthelot) [60].

Bromate de baryum $BaBr^2O^6.H^2O$. — **Préparation.** — On dissout, dans l'eau bouillante, 100 parties de bromate de potassium et l'on

345-1839. — [239] Wyrouboff. B. Soc. Min. **1**-1-1883. — [240] Knop. Chem. Centr. Bl. 294-1870. — [241] Danger. J. chem. Soc. **15**-479-1862. — [242] Kœmmerer. J. prakt. Chem. **90**-190-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

y ajoute une solution saturée bouillante de 80 parties d'acétate de baryum. Le sel se dépose par refroidissement (voy. *Calcium*[375]).

Formation. — 1° Action de la baryte sur le chlorure de brome (voy. *Calcium*[206]).

2° Action du brome sur l'eau de baryte bouillante (voy. *Calcium*[375]).

Propriétés. — Prismes monocliniques, isomorphes avec le chlorate de baryum (voy. *Calcium*[377]), solubles dans 130 parties d'eau froide et 24 parties d'eau bouillante. D = 3,82. Ce sel ne se déshydrate pas sur l'acide sulfurique.

A 170°, le sel perd une molécule d'eau, puis se décompose vers 260° ([233]). A 300°, il est réduit en une poudre fine et dégage de l'oxygène et du brome. La décomposition s'opère avec une vitesse différente de celle du chlorate et du perchlorate. Elle se fait en deux étapes, avec un ralentissement intermédiaire, que Potilitzin attribue à la formation de deux isomères : BaO^2, Br^2O^4 et $BaBr^2O^6$. Il ne se fait, à aucun moment, de perbromate.

La dissolution de bromate de baryum est décomposée par les acides avec déplacement de brome.

Perbromate de baryum $BaBr^2O^8$. — Précipité blanc granuleux obtenu par addition de chlorure de baryum à une liqueur d'acide perbromique ([242]). Il se sépare, à l'état cristallin, lorsqu'on ajoute, à une solution de perbromate de potassium, du chlorure de baryum puis de l'alcool ([243]).

Oxyiodure de baryum $BaI^2.BaO.9H^2O$. — Action de la baryte sur une solution d'iodure de baryum ([130]) (voy. *Calcium*[253]). Le rendement est très faible.

Corps inaltérable à la lumière, détruit par l'eau, l'alcool et l'acide carbonique, se transformant en bihydrate, dans le vide sulfurique à froid. Chaleur de formation : pour $BaI^2 + BaO + 9H^2O$ liq. : 54 240[cal].

IODATE DE BARYUM $BaI^2O^6.H^2O$

Préparation. — 1° Précipitation d'un sel soluble de baryum par l'iodate de sodium (voy. *Calcium*[383 à 385]), (voy. *Strontium*[119]). Opérer en liqueurs très étendues et bouillantes. Il se dépose, par refroidissement, des petits prismes opaques et cannelés de monohydrate. Si l'on fait recristalliser dans l'acide nitrique, on obtient des cristaux transparents et très petits, de même hydratation.

Formation. — 1° Réaction de l'iode sec sur l'hydrate de baryte réduit en poudre (voy. *Calcium*[224]).

2° Action de l'hydrate de baryte sur le chlorure d'iode ([244]).

1863. — ([243]) Muir. J. Soc. chem. Ind. (2)-12-525-1874. — ([244]) Grosourdy. J. Chim. Méd.

[H. GOPAUX.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Propriétés. — Cristaux monocliniques, isomorphes avec les chlorate et bromate de baryum (Marignac) ([245]), peu solubles dans l'eau et l'acide nitrique, facilement solubles dans l'acide chlorhydrique.

1 part. de sel crist.	se dissout dans	3333	part. d'eau à	18°,0	et dans	625	part. à	100° (voy. *Cal.* [224]
1	—	—	—	1746	—	15°,0	et dans 600	— 100° (voy. *Cal.* [385]
1	—	anhydre	—	5018	—	13°,5	et dans 681	— 100° ([246])

Ce sel perd son eau à 100°. Il est détruit par la chaleur avec dégagement d'oxygène et d'iode et se transforme en un mélange d'oxyde et d'iodure de baryum (voy. *Strontium* [119]). Cette décomposition est explosive au contact du charbon.

L'acide sulfurique réagit sur l'iodate de baryum avec mise en liberté d'iode ([247-248]).

Periodate monobarytique BaI^2O^8. — Ce corps doit résulter de la saturation de l'acide periodique par l'eau de baryte ou de l'action d'un acide sur le sel bibarytique. Il n'a pas été isolé à l'état solide (voy. *Calcium* [388]).

Periodate bibarytique. — (Voy. *Calcium* [388]). — On l'obtient par précipitation d'un sel de baryum par un periodate alcalin en liqueur acide. Le précipité d'abord volumineux prend une texture cristalline.

Dans la plupart des cas, le précipité contient 7 molécules d'eau (voy. *Calcium* [391]). Si la liqueur est plus fortement acide, on peut obtenir un hydrate à 6 molécules d'eau, puis un trihydrate (voy. *Calcium* [389]). Enfin, en liqueur fortement nitrique, le sel déposé est anhydre.

C'est un sel facilement soluble dans l'acide nitrique, non déshydraté sur l'acide sulfurique, partiellement déshydraté à 100° et complètement à 240°.

Periodate tribarytique $Ba^3I^2O^{10}, 6H^2O$. — Corps signalé par Ihre (voy. *Calcium* [391]).

Periodate pentabarytique $Ba^5I^2O^{12}$. — On le prépare par calcination du sel bibarytique (voy. *Calcium* [388]).

Le bioxyde de baryum et le carbonate de baryte, traités par l'iode en présence d'air, se transforment, non pas en iodure, mais en un periodate basique, soluble dans l'acide nitrique sans déplacement d'iode.

Lorsqu'on décompose la matière par l'acide sulfurique étendu, la solution possède toutes les propriétés de l'acide periodique. La fixation de l'iode n'a pas lieu en l'absence d'oxygène ([249]).

Periodates polybarytiques ([250]). — L'action, sur le sel bibarytique, des acides nitrique, periodique ou de la chaleur donne naissance

9-248. — ([245]) Marignac. An. Min. (5)-9-50-1856. — ([246]) Kremers. An. Ph. Ch. Pogg. **84**-271-1851. — ([247]) Rammelsberg. An. Ph. Ch. Pogg. **46**-159-1839. — ([248]) Rammelsberg. An. Ph. Ch. Pogg. **52**-411-1841. — ([249]) Gross et Suguira. J. chem. Soc. **33**-409-1878; **35**-118-1879. — ([250]) Thomsen.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

à des composés penta et octobarytiques, décrits par Rammelsberg, et d'identité douteuse (voy. *Calcium*[388]).

MONOSULFURE DE BARYUM $BaS = 169{,}46$ Ba : 81,08 ; S : 18,92

Préparation. — 1° Action de l'hydrogène sulfuré sur le carbonate de baryum au rouge ou sur le sulfate à 1200° (voy. *Calcium*[393]) et refroidissement dans l'hydrogène (voy. *Calcium*[392]).

2° Action de l'hydrogène sulfuré sur l'hydrate de baryum BaO^2H^2, H^2O à 200° ([256]).

3° Réduction du sulfate de baryum par le carbone ([252]) (voy. *Calcium*[395]), 100 parties de sulfate de baryte sont mélangées intimement avec 20 parties de charbon, auxquelles on ajoute parfois un fondant, chlorure ou sulfate alcalin ([253 à 255]). La réduction est généralement incomplète.

4° Action du sulfure de carbone sur le carbonate de baryte ([251]).

$$BaCO^3 + 2CS^2 = BaS + 3CO + 3S.$$

Dans cette réaction, il se fait toujours du polysulfure qu'on peut éliminer en terminant l'opération dans un courant d'hydrogène.

Fusion et cristallisation du sulfure de baryum (voy. *Calcium*[393]). — Par fusion du sulfure amorphe dans une nacelle de charbon ou par réduction à la température de l'arc de 100 parties de sulfate de baryte, mélangées à 20,6 parties de charbon, on obtient une masse cristalline. Il faut chauffer pendant cinq minutes à 900 ampères et 50 volts. Les cristaux sont cubiques. $D_{15°} = 4{,}30$.

Propriétés ([260-261]). — Le sulfure de baryum amorphe est une masse blanche ou légèrement grisâtre. $D = 4{,}18$. Il s'oxyde à l'air en devenant jaune pâle, puis orangé. Il est irréductible par l'hydrogène à 1200°, attaqué énergiquement par les halogènes, transformé intégralement en sulfate par l'oxygène à haute température. Il est entièrement décomposé par le carbone à la température de l'arc et réagit violemment sur les oxydants fondus.

Les hydracides gazeux l'attaquent à froid. L'eau le dissout en le transformant en hydrate d'oxyde et sulfhydrate de sulfure (voy. *Calcium*[437]). A haute température, la vapeur d'eau décompose le sulfure de baryum amorphe en donnant du sulfate de baryte et de l'hydrogène (Lauth) ([257]), (Regnault) ([259]), réaction différente de celle que donne le sulfure de calcium. Le sulfure de baryum cristallisé, légèrement chauffé, dégage de l'hydrogène

Ber. Chem. Gesell. **6**-7-1873. — ([251]) Schœne. An. Ph. Ch. Pogg. **112**-193-1861. — ([252]) Grüneberg. J. prakt. Chem. **60**-168-1853. — ([253]) Buchholz. An. Gehlen **1**-310. — ([254]) Langsdorf. Polyt. Cent. Bl. 1507-1868. — ([255]) Kuczinsky. Polyt. J. Dingler **135**-455-1855. — ([256]) Veley. J. chem. Soc. **49**-369-1886. — ([257]) Lauth. B. Soc. Ch. P. **5**-249-1863. — ([258]) Berthier. An. Ch. Ph. (2)-**43**-310-1830. — ([259]) Regnault. An. Ch. Ph. (2)-**62**-386-1836. — ([260]) Berthollet. An. Ch. Ph. (1)-**25**-341-1798. — ([261]) Gay-Lussac. An. Ch. Ph. (1)-**85**-199-1813. — ([262]) Rebs. An. Ch.

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

sulfuré dans les mêmes conditions (voy. *Calcium*[393]) (Mourlot). Le sulfure de baryum anhydre et amorphe, chauffé avec du chlorure de baryum à parties égales, se transforme en une masse opaque rouge kermès ([258]).

Il est attaqué par l'acide nitrique concentré avec incandescence, et réagit sur le trichlorure de phosphore en formant du chlorure de baryum et du sulfure de phosphore (voy. *Calcium*[410]).

Chaleur de formation : $Ba + S = Ba\,S\,sol + 102\,500^{cal}$ (voy. *Calcium*[392]).

Sulfure de baryum phosphorescent. — Le *phosphore de Bologne* était un sulfure de baryum phosphorescent, obtenu par réduction du sulfate de baryte impur avec le charbon. La lumière, émise par le sulfure ainsi préparé, varie du rouge orangé au vert; elle n'est jamais bleue ou violette, comme dans le cas des sulfures de calcium et strontium (voy. *Calcium*) ([415]).

SULFURE DE BARYUM HYDRATÉ $BaS.6H^2O$

Préparation. — La solution de sulfure de baryum, concentrée à l'abri de l'air, dépose d'abord de l'hydrate de baryte, puis des tables incolores, hexagonales, de sulfure hydraté ([251]) (voy. *Calcium*[406]).

Propriétés. — Sel soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Chauffé graduellement, il perd son eau de 100° à 300°, puis de l'hydrogène sulfuré et du soufre, pour se transformer enfin en sulfite et sulfate de baryum.

La dissolution, abandonnée à l'abri de l'air, subit une transformation lente. Elle dépose des cristaux d'oxysulfures, de compositions variables, et facilement altérés par redissolution (voy. *Calcium*[437]).

SULFHYDRATE DE SULFURE DE BARYUM $BaS^2H^2.4H^2O$

Préparation ([256]): — Action de l'hydrogène sulfuré sur l'eau de baryte. Une solution d'hydrate de baryte saturée à 100°, dans un courant d'hydrogène, est traitée par l'hydrogène sulfuré. Après refroidissement et sans interrompre le courant de gaz, on ajoute de temps en temps de l'oxyde anhydre.

Après plusieurs jours de réaction, la liqueur est placée dans un mélange réfrigérant; elle dépose des cristaux aciculaires incolores, qu'on extrait par décantation et sèche par compression.

Formation. — Ce corps se forme, accompagné de baryte, dans la réaction de l'eau sur le sulfure de baryum anhydre.

Propriétés. — Cristaux solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Chauffés dans l'hydrogène, ils perdent, dès la température de 55°, de l'eau et de l'hydrogène sulfuré.

Leur dissolution réagit sur les sels de manganèse, avec départ d'hydro-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

gène sulfuré et précipitation de sulfure manganeux. Elle ne fixe pas le sulfure de carbone, comme le fait la solution de sulfhydrate de calcium ([256]).

Persulfures de baryum. — On n'a pas signalé de bisulfure de baryum correspondant au bioxyde.

Par contre, on connaît des persulfures, anhydres ou hydratés, différents du bisulfure ([145a]). Tous ces corps, traités par l'acide chlorhydrique, donnent un seul et même persulfure d'hydrogène, H^2S^5, liquide, jaune clair et transparent (Rebs) ([262]).

Trisulfure de baryum BaS^3. — **Préparation.** — Action du soufre (1 partie) sur le sulfure de baryum anhydre (2 parties). Les deux corps sont chauffés ensemble à une température qui ne doit pas dépasser 360°.

Propriétés. — Masse jaune verdâtre, fusible vers 400°, en devenant presque noire. Au-dessus de 400°, ce corps perd du soufre, mais il n'est transformé intégralement en monosulfure qu'au-dessus du rouge sombre.

L'humidité le détruit avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Il se dissout incomplètement dans l'eau bouillante. Sa dissolution est rouge à chaud, jaune à froid, alcaline et oxydable à l'air (Schœne) ([251]).

—— $Ba^4S^7.25H^2O$. — Lorsqu'on évapore une dissolution de trisulfure de baryum, on obtient d'abord des cristaux de monosulfure hydraté, puis des cristaux clinorhombiques, de couleur jaune orangé. Ce dernier sel n'est pas le correspondant de l'oxytétrasulfure de calcium d'Herschell ; sa composition peut s'exprimer par la formule :

$$3(BaS,6H^2O) + BaS^4,H^2O + 6H^2O.$$

Cette combinaison est très instable et se recouvre, même à l'abri de l'air, d'une couche d'hyposulfite de baryum. Elle est soluble dans l'eau, décomposée par l'acide chlorhydrique avec dépôt de soufre et dégagement d'hydrogène sulfuré ; elle ne dégage pas d'hydrogène sulfuré par addition de sulfate de manganèse (Schœne) ([251]).

Tétrasulfure de baryum $BaS^4.H^2O$ ou $2H^2O$. — **Préparation.** — Action du soufre sur le sulfure de baryum en solution. On fait bouillir le mélange, puis on évapore. Les meilleures proportions à prendre sont : 4 parties de soufre pour 7 de sulfure anhydre (Schœne) ([51]).

On peut aussi dissoudre, à chaud, du soufre en fleurs dans une liqueur saturée de sulhydrate de sulfure de baryum. Il se dégage de l'hydrogène sulfuré et la solution devient rouge. Elle dépose, par refroidissement, des cristaux répondant à peu près à la formule d'un bihydrate (Veley) ([256]).

Propriétés. — Schœne décrit ce composé sous la forme de prismes rhombiques rouges, devenant peu à peu orangés, et possédant la composition d'un monohydrate.

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

C'est le corps le plus facile à conserver parmi les persulfures de baryum. Il est soluble dans l'eau et recristallise, sans décomposition, de ses liqueurs aqueuses. Soumis à l'action de la chaleur, il perd du soufre vers 110°, mais l'eau et l'hydrogène sulfuré ne commencent à s'éliminer qu'à 200°. A 300°, il est décomposé en trisulfure et sulfate.

Pentasulfure de baryum. — Ce corps, dont Berzélius, dans son traité de chimie, indique l'existence, n'a pas été isolé.

La liqueur de monosulfure de baryum, saturée de soufre, à l'ébullition, puis refroidie, contient exactement 5 atomes de soufre pour 1 de baryum.

Cependant, elle dépose, non pas du pentasulfure par cristallisation, mais un mélange de tétrasulfure hydraté et de soufre libre.

Sulfite de baryum $BaSO^3$. — **Préparation.** — 1° Précipitation d'un sel de baryum soluble par un sulfite alcalin. Précipité dense immédiat. (Voy. *Calcium* [439, 443]), (voy. *Strontium* [121]).

2° Action de l'acide sulfureux sur un lait de baryte ou sur le carbonate de baryte (voy. *Calcium* [440]).

3° Action du gaz sulfureux sec sur la baryte à 230° (voy. *Calcium* [248]).

Propriétés ([263-264]). — Fines aiguilles prismatiques ou tétraédriques, anhydres (voy. *Calcium* [441]), solubles dans la dissolution d'acide sulfureux, d'où le sel recristallise inaltéré, en prismes hexagonaux. La liqueur sulfureuse, chauffée en tube scellé à 100°, s'oxyde en formant un thionate de baryum ([265]). L'eau oxygénée oxyde quantitativement le sulfite de baryum en sulfate (Classen et Bauer) ([266]).

Hyposulfite de baryum BaS^2O^3, H^2O. — **Préparation.** — Précipitation du chlorure de baryum par l'hyposulfite de soude. L'hyposulfite de baryum, peu soluble, précipite par refroidissement. (Voy. *Strontium* [121]).

Propriétés. — Cristaux incolores, brillants (voy. *Strontium* [124]), inaltérables, très peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Chaleur spécifique : 0,146 ([267]).

Le sel perd son eau à 100° (voy. *Strontium* [124]), 120° ([268]), ou 170° ([267]). Chauffé à l'abri de l'air, à température plus élevée, il se décompose en un mélange de sulfate et sulfure de baryum ([269-270]). Traité par l'acide sulfurique, il est détruit avec formation partielle d'acide pentathionique ([271]). En raison de sa stabilité, cet hyposulfite a été proposé pour base de l'iodométrie (Plimpton et Chorley) ([268, 272]).

Dithionate ou hyposulfate de baryum BaS^2O^6. $2H^2O$ et $4H^2O$. — **Préparation.** — Saturation de l'acide dithionique par la baryte.

Pharm. Lieb. **246**-263-1888. — ([263]) Hodges. Chem. N. **58**-128-1888. — ([264]) Johnson. Chem. N. **58**-155-1888. — ([265]) Saint-Pierre. C. R. **74**-52-1872. — ([266]) Classen et Bauer. Ber. Chem. Gesell. **16**-1073-1883. — ([267]) von Pape. An. Ph. Ch. Pogg. **122**-410-1864. — ([268]) Plimpton et Chorley. J. chem. Soc. **67**-314-1895. — ([269]) Rammelsberg. An. Ph. Ch. Pogg. **56**-295-1842. — ([270]) H. Rose. An. Ph. Ch. Pogg. **21**-440-1831. — ([271]) Chancel et Deacon. C. R. **56**-710-1863. — ([272]) Mutnianski. Z. anal. Chem.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Propriétés. — Ce sel, découvert par Gay-Lussac et Welter (voy. *Calcium*[459]), se présente en prismes quadrangulaires, orthorhombiques, très brillants, inaltérables à l'air : D = 3,636.

Il est soluble dans 4 parties d'eau à 18° et 1,1 partie d'eau bouillante (voy. *Calcium*[460]), insoluble dans l'alcool. Une chaleur peu élevée le décompose, avec dégagement d'eau et d'acide sulfureux et transformation en sulfate de baryte.

Un second hydrate, à 4 molécules d'eau, s'obtient lorsqu'on abandonne la solution du précédent à une température de + 5°. Ce sont de gros prismes tétragonaux monocliniques, très voisins de ceux de la barytine (voy. *Calcium*[460]) : D = 3,142 (voy. *Calcium*[463]) ou D = 3,05 ([273]).

La solution de dithionate de baryum se réduit en sulfite au contact de l'amalgame de sodium ([276]). Le dithionate de baryum s'unit au chlorure de baryum pour former un sel double en prismes incolores tricliniques :

$$BaS^2O^6, BaCl^2, H^2O$$ (Fock et Klüss) ([274]).

Trithionate de baryum $BaS^3O^6, 2H^2O$. — Il a été découvert par Langlois en 1842 ([277]).

Préparation — Saturation de l'acide trithionique par la baryte (voy. *Calcium*[455]). La solution est précipitée par un grand excès d'alcool. On obtient ainsi de grandes lamelles brillantes, dont la solution se décompose rapidement à chaud, en précipitant du sulfate de baryte.

Formation. — Action du chlorure de soufre sur le sulfite de baryum en suspension dans l'eau. Il se forme de l'acide sulfureux, du chlorure de baryum et une petite quantité de trithionate (Spring) ([278]).

Tétrathionate de baryum $Ba^4SO^6.2H^2O$. — Ce sel a été découvert par Fordos et Gélis en 1842 ([279]).

Préparation. — 1° Action de l'acide tétrathionique sur l'acétate de baryum, puis précipitation par l'alcool (voy. *Calcium*[455]).

2° Action de l'iode sur l'hyposulfite de baryum en présence d'une très petite quantité d'eau. La liqueur se prend en masse. On la traite par l'alcool qui dissout l'iodure de baryum formé et l'iode en excès, puis le résidu est recristallisé (Fordos et Gelis) ([279]).

Formation. — Décomposition spontanée de la solution du pentathionate.

Propriétés. — Beaux cristaux tabulaires ([281]), stables à sec, perdant une molécule d'eau dans le vide ([280]), décomposés par la chaleur.

Pentathionate de baryum $BaS^5O^6.2H^2O$. — **Préparation** ([286]).

36-220-1897. — ([273]) Clarke. Ber. Chem. Gesell. **12**-1398-1879. — ([274]) Fock et Klüss. Ber. Chem. Gesell. **23**-3001-1890. — ([275]) Bodlænder. Chem. Zeit. **14**-1140-1890. — ([276]) Otto. An. Ch. Pharm. Lieb. **147**-187-1868. — ([277]) Langlois. An. Ch. Ph. (3)-**4**-77-1842. — ([278]) Spring. Ber. Chem. Gesell. **6**-1108-1873. — ([279]) Fordos et Gelis. C. R. **15**-922-1842; An. Ch. Ph. (3)-**22**-81-1848. — ([280]) Plessy. An. Ch. Ph. (3)-**20**-162-1847. — ([281]) Sobrero et Selmi. An. Ch. Ph. (3)-**28**-210-1850. — ([282]) V. Lewes. J. chem. Soc. **39**-72-1881. — ([285]) Lenoir. An.

[H COPAUX.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

— 1° Saturation de l'acide pentathionique par le carbonate de baryum, puis précipitation par l'alcool [285].

2° Action du chlorure de soufre sur l'hyposulfite de baryum [278].

Propriétés. — Sel blanc, cristallisé en aiguilles nettes, plus soluble et plus altérable que le tétrathionate. Il retient énergiquement l'alcool, qui peut y remplacer l'eau d'hydratation. L'alcoolate est beaucoup plus stable que l'hydrate.

Un échantillon, provenant de la saturation d'une solution de pentathionate de baryum, contenait 3 molécules d'eau [282] et cristallisait en tables rectangulaires.

Le pentathionate de baryum est instable en solution. Il est oxydé par le permanganate de potassium en liqueur acide, précipite le nitrate d'argent en noir, et le nitrate mercureux en jaune.

L'addition de potasse à la dissolution de pentathionate donne naissance à de l'hyposulfite, du soufre et du sulfite de baryum qui se précipite

SULFATE DE BARYUM $BaSO^4 = 255,5$ (Ba : 58,84 ; S : 13,74 ; O^8 : 27,41)

Historique. — La première analyse du spath pesant est due à Gahn. En 1775, il le reconnut formé par la combinaison de l'acide sulfurique avec la terre (baryte) découverte par Scheele, dans l'année précédente.

État naturel — Le sulfate de baryum naturel porte le nom de *barytine*. La barytine cristallise dans le système rhombique. Elle est blanche, d'un éclat vitreux, très abondante dans les filons métalliques. Les plus beaux échantillons viennent d'Auvergne, de Bohême, de Hongrie et du Cumberland.

Une seconde forme de sulfate de baryum naturel, trouvée dans la province de Québec, a été décrite par Lacroix [287] comme monoclinique. Ce premier exemple de dimorphisme des sulfates alcalino-terreux a été mis en doute par Dana [288].

Préparation. — 1° Précipitation des sels solubles de baryum par l'acide sulfurique ou les sulfates alcalins.

Un grand nombre de corps entravent la précipitation du sulfate de baryum, par exemple : le chlore [289], le brome, les acides nitrique [291], fluorhydrique [293], le chlorure de magnésium, les nitrates et citrates alcalins. L'influence de l'acide métaphosphorique est contestée [292, 293 a].

D'autres l'accompagnent dans sa précipitation, par exemple, les sulfates de potassium et de lithium [294], les nitrates de sodium et de baryum [295],

Ch. Pharm. Lieb. **62**-253-1847. — [286] Curtius et Henkel. J. prakt. Chem. (2)-**37**-137-1888. — [287] Lacroix. C. R. **108**-1126-1889. — [288] Dana. Am. J. Sc. (3)-**39**-61-1890. — [289] Erdmann. J. prakt. Chem. **75**-214-1858. — [290] Pelouze. C. R. **48**-771-1859. — [291] Gutkowsky. Ber. Chem. Gesell. **5**-330-1872. — [292] Scheerer. J. prakt. Chem. **75**-115-1858. — [292 a] Wiesler. Z. anorg. Chem. **28**-177-1901. — [293] Sleeper. Chem. N. **69**-65-1894. — [294] Biehl. An. Ch. Pharm. Lieb. **121**-98-1862. — [295] Mitscherlich. An. Ph. Ch.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

le chlorure de baryum [296]), les sels de sesquioxyde de fer, de cobalt, de cuivre (Voy. Analyse).

Dans un mélange de sulfate et d'hyposulfite de sodium à parties égales et en solution décinormale l'addition de chlorure de baryum ne produit aucun précipité [297, 311, 312].)

Une solution d'acétate de baryum à 40 pour 100, additionnée d'une solution de sulfate d'aluminium à 60 pour 100, en proportions équimoléculaires, prend un état colloïdal. La précipitation du sulfate est très lente ou ne se fait que par addition d'eau (Buchner) [298]).

2° Dissolution du carbonate de baryte par l'acide sulfurique étendu. L'attaque est incomplète, mais elle s'achève à l'ébullition, si l'on ajoute 4 pour 100 d'acide chlorhydrique (Pelouze) [299]).

Formation. — 1° Action de l'anhydride sulfurique sur la baryte légèrement chauffée. La combinaison s'opère avec un violent dégagement de chaleur [299, 304])

2° Un mélange intime de une partie de carbonate de baryte sec avec 3 parties de sulfate de soude sec, étant comprimé à 6000 atmosphères, 59,16 pour 100 du carbonate se transforment en sulfate. Par pulvérisations et compressions nouvelles, la proportion de sulfate s'élève à 73,3 pour 100. L'équilibre de la réaction est atteint lorsque 80 pour 100 du carbonate sont transformés (Spring) [300–301]).

Cristallisation du sulfate de baryum. — 1° On chauffe sulfate précipité avec l'acide chlorhydrique étendu ou avec une solution de bicarbonate de soude, à 250°, pendant 60 heures (voy. *Calcium* [87]).

2° Fusion du sulfate de potasse (12 gr.) avec le chlorure de baryum (50 gr.) (voy. *Calcium* [469]).

3° Évaporation d'une solution de sulfate de baryum dans l'acide sulfurique concentré.

4° Double décomposition très lente entre le sulfate ferreux et le nitrate de baryum [302]) ou entre le sulfate de soude et le chlorure de baryum [303]).

5° Fusion du fluorure de baryum avec le sulfate de chaux, en présence des chlorures de potassium et de sodium, puis reprise par l'eau (voy. *Calcium* [86]).

6° Évaporation d'une dissolution de sulfate de baryum dans l'acide métaphosphorique (voy. *Calcium* [86]).

Propriétés physiques. — Le sulfate de baryum précipité est une poudre blanche micro-cristalline appartenant au système rhombique, et fusible à très haute température [305]).

Densité de la barytine naturelle ou artificielle = 4,3 à 4,5 (voy. *Calcium* [89, 165]).

Pogg. **55**-214-1842. — [296] Siegle. J. prakt. Chem. **69**-142-1856. — [297] Dobbin. J. Soc. chem. Ind. **20**-218-1901. — [298] Buchner. Chem. Zeit. **17**-878-1893. — [299] Bussy. J. Pharm. Ch. **10**-370-1824. — [300] Spring. B. Soc. Ch. (2)-**44**-166-1885. — [301] Spring. B. Soc. Ch. (2)-**46**-299-1886. — [302] Macé. C. R. **36**-825-1853. — [303] Guignet. C. R. **103**-875-1886. — [304] Kühlmann. An. Ch. Pharm. Lieb. **27**-22-1838. — [305] Jeremin. J. Soc. ph. ch. russe 244-

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Solubilités dans l'eau : 1 partie de sulfate de baryum se dissout dans 400 000 parties d'eau [306], dans 436 700 à 18° [307], 429 700 à 18°,4 [308].

Au moment même de la formation du sel, par addition d'acide sulfurique à l'eau de baryte, la solubilité est plus grande (1/100 000 environ) [309], ce qui tient évidemment à la sursaturation produite par l'absence de précipité (Küster) [310].

La solubilité dans l'eau est liée à la dimension des particules. Ainsi, pour une dimension moyenne des particules de 1,8 μ, elle est de 2,29 millimolécules par litre. Pour 0,1 μ, elle est de 4,15 millimolécules. Et lorsqu'on pulvérise le sulfate avec du quartz, la solubilité augmente de 20 pour 100 (voy. *Calcium* [502]).

Le sulfate de baryum est encore moins soluble en présence de l'un de ses précipitants ou de sels alcalins, tels que les chlorures de sodium et d'ammonium.

Solubilité dans les acides. Acide sulfurique (voy. *Strontium* [153]) : 100 parties d'acide sulfurique concentré froid dissolvent 2 à 5 parties de sulfate de baryum (voy. *Calcium* [473, 508]). 100 parties d'acide sulfurique concentré bouillant dissolvent 8 parties de sulfate de baryum. La solubilité est plus grande à 100° qu'au point d'ébullition de l'acide (voy. *Calcium* [547]).

Acide nitrique :

1000 p. d'ac. nitrique $d=(1,167)$ dissolv. 2 p de sulfate de baryum [313]
1000 — $d=(1,052)$ — 0,062 p. — [314]

Acide chlorhydrique :

1000 p. d'ac. chlorhydrique à 3 p. 100 dissolv. 0,06 p. à froid de sulfate de baryum [256]

Quantités de sulfate de baryum contenues dans un litre d'acide après 24 heures de contact à 100° (déduction faite de la quantité que dissoudrait l'eau pure) (voy. *Calcium* [500]).

n.	0,2	0,5	1,0	2,0
HCl.	0,017	0,084	0,106	0,137
AzO^3H	0,048	0,055	0,088	0,130

1 p. de sulfate de baryum se dissout dans 2,500 p. d'acide bromhydrique à 40 p. 100 [515].
1 — — — 6,000 — iodhydrique.
1 — — — 230,000 p. d'une sol. saturée de chlorhydr. d'ammon.
1 — — — 38 p. de nitrate de sodium fondu (v. *Strontium* [153]).

Solubilités dans les chlorures : de fer, d'aluminium et de magnésium (Fraps) [516].

1 litre d'une solution contenant 100^{gr} de chlorure ferrique dissout 0^{gr},170 de sulf. de baryum.
1 — — 100^{gr} de chlor. d'aluminium — 0^{gr},175 —
1 — — 100^{gr} de chlor. de magnésium — 0^{gr},050 —

1881. — [306] Fresenius. Z. anal. Chem. **9**-52-1870. — [307] Kohlrausch et Rose. Z. phys. Chem. **12**-241-1893. — [308] Hollemann. Z. phys. Chem. **12**-130-1893. — [309] Fresenius et Hintz. Z. anal. Chem. **35**-170-1896. — [310] Küster. Z. anorg. Chem. **12**-261-1896. — [311] Fresenius. Z. anal. Chem. **30**-459-1891. — [312] Salzer. Z. anal. Chem. **31**-577-1892. — [313] Cr. Calvert. J. Pharm. Ch. (3)-**30**-86-1856. — [314] Nicholson et Price. Ph. Mag. (4)-**11**-469-1855. — [315] Haslam. Chem. N. **53**-87-1886. — [516] Fraps. Am. Chem. J. **27**-288-1902.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Propriétés chimiques. — Chaleur de formation :

$$Ba + S + O^4 = BaSO^4 \text{ sol} + 359\,400^{cal} \text{ (Berthelot) } (^{63}).$$

Le sulfate de baryum est réduit en sulfure par l'hydrogène au rouge (voy. *Calcium* [485]), de même que par le carbone, l'oxyde de carbone et les flammes réductrices ([317]). Il se décompose à la température de fusion du fer et perd son acide sulfurique en laissant un résidu d'oxyde de baryum cristallisé (voy. *Calcium* [477]). Il est transformé par le fer au rouge en un mélange de sulfure de baryum et de sesquioxyde de fer; par le zinc, en baryte, oxyde de zinc, et sulfure de zinc ([318]).

Le gaz chlorhydrique le convertit entièrement au rouge en chlorure de baryum (voy. *Calcium* [480]).

Un mélange d'acide carbonique et de vapeur d'eau, au rouge, le ramène à l'état d'hydrate de baryte (voy. *Strontium* [154]). Avec le sulfure de carbone, on obtient du sulfure et du carbonate de baryum.

La calcination, avec le chlorhydrate d'ammoniaque, le convertit incomplètement en chlorure de baryum ([319]) (voy. *Calcium* [507]).

La solution de potasse bouillante ne l'attaque pas, mais il est attaqué par la potasse fondue (voy. *Calcium* [507]). Les solutions bouillantes de carbonates alcalins le transforment en carbonate de baryum. Leur action est proportionnelle à leur concentration et à leur excès ([320]). Pour une molécule de sulfate de baryte et 15 molécules de carbonate de potasse, la transformation est complète (H. Rose) ([321]).

L'action du carbonate de soude est moins énergique que celle du carbonate de potassium. Les carbonates alcalins fondus réagissent de la même façon.

Le sulfate de baryum, chauffé avec le sesquioxyde de fer, se transforme en ferrite de baryum $Fe^2O^3.BaO$; il se dégage de l'acide sulfureux et de l'oxygène ([322]).

Usages du sulfate de baryum ([90]). — Le sel artificiel, préparé par précipitation du chlorure de baryum par l'acide sulfurique est désigné dans le commerce sous le nom de blanc permanent, blanc fixe ou blanc de baryte. Sous cette forme, il constitue une excellente couleur pour la peinture en détrempe, et il ne peut être remplacé par le sulfate naturel.

La qualité du produit est en rapport avec le degré de dilution des réactifs. Le blanc fixe est très employé dans la fabrication du papier glacé. Broyé à l'huile, il couvre très peu; au contraire, il couvre bien après mélange avec son poids de blanc de zinc.

Sulfate acide de baryum $BaH^2S^2O^8, 2H^2O$. — **Préparation.** — Digestion du sulfate de baryte avec l'acide sulfurique concentré, à 100°, et cristallisation par refroidissement de la liqueur saturée, ou par dilution graduelle, à l'air humide.

([317]) Bunsen. An. Ch. Pharm. Lieb. **111**-256-1859. — ([318]) D'Heureuse. An. Ph. Ch. Pogg. **75**-275-1848. — ([319]) H. Rose. An. Ph. Ch. Pogg. **74**-569-1848. — ([320]) Dulong. An. Ch. Ph. (1)-**82**-273-1812. — ([321]) H. Rose. An. Ph. Ch. Pogg. **94**-482-1855. — ([322]) Maumené. Polyt.

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Propriétés. — Aiguilles radiées, groupées en houppes soyeuses, ou prismes brillants décomposables par l'eau, l'alcool et l'éther, fusibles à 100° en se décomposant (voy. *Calcium*[473, 508, 547]).

Pyrosulfate de baryum BaS^2O^7. — **Préparation.** — 1° Action de l'acide sulfurique fumant sur le sulfate de baryum à 150° ([525]);

2° Action de l'acide chlorosulfonique en excès sur le sulfate de baryum $SO^4Ba + SO^3HCl = BaS^2O^7 + HCl$ (voy. *Strontium*[138]);

3° Union de l'anhydride sulfurique et du sulfate de baryum (voy. *Strontium*[138]).

Persulfate de baryum $BaS^2O^8, 4H^2O$. — Ce composé a été obtenu en solution par Berthelot ([524]), en ajoutant de l'eau de baryte à une liqueur d'acide persulfurique.

Prèparation. — Marshall ([526]) l'a isolé en traitant, par l'hydrate de baryte solide, une solution saturée de persulfate d'ammoniaque.

L'ammoniaque est éliminée par évaporation dans le vide sulfurique.

On précipite l'excès de baryte par l'acide carbonique et la solution filtrée est à nouveau évaporée dans le vide.

Propriétés. — Petits prismes transparents, monocliniques, non déliquescents, mais très solubles dans l'eau et formant aisément des solutions sursaturées. 100 parties d'eau à 0° dissolvent 52,2 parties de sel.

Les dissolutions aqueuses, soumises à l'ébullition, se décomposent et précipitent du sulfate de baryte.

Le persulfate de baryum est rapidement altéré dans une atmosphère sèche et décomposé instantanément par la chaleur.

Il est soluble dans l'alcool absolu avec déshydratation partielle et précipitation d'un hydrate inférieur BaS^2O^8, H^2O.

Séléniure de baryum BaSe. — **Préparation.** — Réduction du séléniate de baryum par l'hydrogène au rouge sombre (voy. *Calcium*[548]).

Propriétés. — Corps blanc, altérable à l'air, peu soluble dans l'eau, et non phosphorescent. L'eau de brome le convertit en séléniate de baryte.

Chaleur de formation $Ba + Se_{sol} = BaSe_{sol} + 70\,000^{cal}$.

Sélénites de baryum $BaSeO^3, H^2O$ (voy. *Calcium* [552]). — Le sélénite de sodium précipite les liqueurs de nitrate de baryum en donnant un dépôt de cristaux soyeux, peu solubles et inaltérables à l'air (voy. *Calcium*[551]). Selon Muspratt (voy. *Calcium*[550]), le sel ainsi précipité est anhydre.

— $BaSe^2O^5$. — Prismes peu solubles, résultant de l'évaporation à 60° d'une solution de carbonate de baryte dans l'acide sélénieux en excès (voy. *Calcium*[551]).

J. Dingler **244**-254.1882. — ([523]) Schultz-Sellack. Ber. Chem. Gesell. **4**-109-1871. — ([524]) Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**14**-551-1878. — ([525]) Marshall. J. Chem. Soc. **59**-779-1891.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

SÉLÉNIATE DE BARYUM $BaSeO^4$

Préparation. — 1° Précipitation d'un sel soluble de baryum par l'acide sélénique ou un séléniate alcalin.

2° Fusion d'un séléniate alcalin avec un mélange de chlorures de baryum et de sodium (voy. *Calcium* [555]).

Propriétés. — Le sel obtenu, par voie sèche, se présente en cristaux transparents incolores, orthorhombiques, identiques à ceux de la barytine. Il est insoluble dans l'eau et l'acide nitrique concentré $D = 4{,}75$ (voy. *Calcium* [555]).

Le sel précipité ($D = 4{,}67$) ([326]) est plus soluble dans l'eau que le sulfate de baryum :

100 gr. d'eau froide dissolvent $11^{mmgr},8$ de $BaSeO^4$ ([327])
100 gr. d'eau bouillante — $15^{mmgr},8$ —

Il entraîne dans sa précipitation des sels étrangers, plus facilement encore que le sulfate de baryte ([328]). L'hydrogène le réduit au rouge à l'état de séléniure ([329]). L'oxyde de carbone le convertit en carbonate de baryte et sélénium ([332]).

Par une forte calcination ou par ébullition avec l'acide chlorhydrique, il perd de l'oxygène et se transforme en sélénite de baryum. Les carbonates alcalins le décomposent à froid ([330–331]). Chaleur de formation :

$$BaO_{diss} + SeO^3{}_{diss} = BaSeO^4{}_{précip} + 36920^{cal}\ (Metzner)\ ([328]).$$

Tellurite de baryum. — Masse blanche, peu soluble dans l'eau, mal déterminée (voy. *Calcium* [556]).

Tellurates de baryum $BaTeO^4, 3H^2O$. — On l'obtient par précipitation du chlorure de baryum au moyen d'un tellurate alcalin. Il se fait un précipité volumineux qui devient pulvérulent (voy. *Calcium* [556])

Sel très peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante et ne cristallisant pas par refroidissement. $D_{100} = 4{,}53$ ([333]). Il perd son eau de cristallisation à 200°.

— $BaH^2Te^2O^7, 3H^2O$. — Masse blanche floconneuse, plus soluble dans l'eau que le sel neutre, obtenue par double échange entre le chlorure de baryum et un bitellurate alcalin.

Un sel anhydre douteux a été signalé (voy. *Calcium* [556]). Michel a préparé et analysé le composé TeO^4Ba obtenu par voie sèche et isomorphe avec le sulfate de baryum ([333 *a*]).

— ([326]) Schafarik. J. prakt. Chem. **90**-12-1863. — ([327]) Pettersson. Z. anal. Chem. **12**-287-1873. — ([328]) Metzner. An. Ch. Ph.(7)-**15**-225-1898. — ([329]) Berzélius. An. Ph. Ch. Pogg. **32**-11-1834. — ([330]) von Gerichten. An. Ch. Pharm. Lieb. **168**-215-1873. — ([331]) H. Rose. An. Ph. Ch. Pogg. **74**-569-1848; **95**-426-1855; **113**-481-1861. — ([332]) Stammer. An. Ph. Ch. Pogg. **82**-155-1851. — ([333]) Clarke. Am. J. Sc. (3)-**16**-206- 1878. — ([333 *a*]) Michel. Thèse

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

AZOTURE DE BARYUM $Ba^3Az^2 = 440,28$ (Ba : 93,62 ; Az : 6,38)

Préparation. — 1° Action de l'azote sur l'amalgame de baryum au rouge. On opère, comme dans le cas du calcium, avec un amalgame à 25 pour 100, obtenu par concentration dans le vide de l'amalgame préparé par électrolyse (voy. *Calcium* [358]) ;

2° Décomposition de l'amidure de baryum dans le vide vers 450° ([334])

$$3Ba(AzH^2)^2 = Ba^3Az^2 + 4AzH^3$$ (Guntz et Mentrel).

Propriétés. — Le produit de la première préparation est une masse compacte entièrement fondue, bronzée, cristalline et très dure.

Celui de la seconde préparation est jaune serin, boursouflé, très léger, très altérable par l'humidité.

L'azoture de baryum fond dans le vide vers 1000° avec commencement de volatilisation. Il est décomposé par l'eau avec dégagement de chaleur, formation de baryte et d'ammoniaque.

Chauffé avec du charbon de cornue en poudre dans une atmosphère d'azote, il absorbe une nouvelle quantité de ce gaz en formant un peu de cyanure de baryum. L'oxyde de carbone l'attaque au rouge avec formation d'oxyde et de cyanure de baryum.

L'azoture, préparé à 430°, fixe l'ammoniaque en régénérant l'amidure.

Chaleur de formation : $Ba^3 + Az^2 = Ba^3Az^2 + 149\,400^{cal}$ ([334]).

Azothydrate de baryum Az^6Ba. — On l'obtient par saturation de l'acide azothydrique par la baryte, puis concentration sur l'acide sulfurique (voy. *Calcium* [360]).

Aiguilles brillantes, peu solubles, explosives. Le sel peut être obtenu, à l'état anhydre, par déplacement de l'azothydrate d'ammoniaque au moyen de la baryte, puis évaporation dans le vide (Berthelot et Matignon) ([335]).

Chaleur de formation :

$$2Az^5H_{étendu} + BaO_{diss} = BaAz^6_{diss} + H^2O + 20\,000^{cal}$$ ([335]).

Amidure de baryum $Ba(AzH^2)^2$. — **Préparation.** — 1° Action du gaz ammoniac sur le baryum à 280°. On obtient un liquide gris devenant vert, puis rouge, sous l'action de la chaleur (Mentrel) ([336])

$$Ba + 2AzH^3 = Ba(AzH^2)^2 + H^2 ;$$

2° Décomposition du baryum-ammonium ([336]) entre 0° et 60°

$$Ba(AzH^3)^n = Ba(AzH^2)^2 + H^2 + (n-2)AzH^3.$$

Propriétés ([334]). — L'amidure de baryum noircit vers 280° et fond en donnant un liquide grisâtre ayant l'aspect de l'amidure préparé à chaud, et devenant vert à 340°. Il se solidifie entre 280° et 275°.

A 430°, dans le vide, l'amidure de baryum se transforme en azoture.

Chaleur de formation : $Ba + 2AzH^3 = Ba(AzH^2)^2 + H^2 + 53\,300^{cal}$.

Baryum ammonium. — **Préparation** ([336]). — Action de l'am-

doctorat Paris 1889. — ([334]) Guntz et Mentrel. B. Soc. Ch. (3)-29-578 et 585-1903. — ([335]) Berthelot et Matignon. An. Ch. Ph. (7)-2-144-1894. — ([336]) Mentrel. C. R. 135-740-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

moniac sur le baryum ou sur l'amalgame à 75 pour 100 de baryum [46], au-dessous de + 28°. Le produit de la combinaison est solide, rouge mordoré, se transforme en un liquide bleu au-dessous de — 23°. A — 50°, il se sépare un liquide huileux, bleu foncé, peu soluble dans l'ammoniaque liquide, qu'il colore en bleu pâle.

Propriétés. — Ce corps, signalé par Weyl [337], dans l'action du sodium-ammonium sur le baryum, semble répondre à la formule $Ba(AzH^3)^6$.
Il prend feu au contact de l'air, se décompose vivement par l'eau, absorbe le bioxyde d'azote en donnant de l'hypoazotite de baryum.

L'oxyde de carbone réagit sur la solution de baryum ammonium dans l'ammoniac liquéfié en donnant le baryum-carbonyle $Ba(CO)^2$, corps solide, jaune, décomposable sans explosion au contact de l'air ou par élévation de température, soluble dans l'eau en se décomposant [336].

Hypoazotite de baryum $BaAz^2O^2.4H^2O$. — **Préparation.** — 1° Précipitation du chlorure de baryum par l'hypoazotite de sodium [338]. Le sel blanc volumineux devient rapidement cristallin.

2° Action de l'hypoazotite d'argent sur une solution ammoniacale de chlorure ou d'acétate de baryum. Le précipité est lavé à l'ammoniaque, puis à l'alcool et à l'éther (voy. *Calcium* [564, 565]).

Formation. — Action du bioxyde d'azote sur le baryum-ammonium en solution dans l'ammoniac liquide. Après évaporation de l'ammoniac, il reste une poudre blanche d'hypoazotite anhydre [334].

Propriétés. — L'hypoazotite de baryum est un corps cristallisé, très peu soluble dans l'eau, rapidement décomposé par la chaleur.

Il est anhydre [338] ou hydraté suivant le mode de préparation. Obtenu par le second procédé, il répond à la formule $BaAz^2O^2, 4H^2O$ (voy. *Calcium* [565]). Il forme des combinaisons avec l'acide acétique et l'acétate de baryum (Maquenne).

Acétohypoazotite de baryum (voy. *Calcium* [564]). — La dissolution saturée du sel précédent dans l'acide acétique dépose une combinaison complexe, moins stable que celles du strontium et du calcium (voy. *Calcium* [566]) : $BaAz^2O^2 + Ba(C^2H^3O^2)^2 + 2C^2H^4O^2 + 3H^2O$.

Azotite de Baryum $BaAz^2O^4.4H^2O$. — **Préparation.** — 1° Action de l'anhydride azoteux sur l'eau de baryte ou le carbonate de baryte, jusqu'à neutralisation [339] (voy. *Calcium* [569]);

2° Calcination ménagée du nitrate. Le résidu de la calcination est repris par l'eau, débarrassé par cristallisation de la majeure partie du nitrate non décomposé, puis de la baryte par l'acide carbonique. Le liquide filtré est additionné peu à peu d'alcool pour éliminer le reste du nitrate. On précipite alors par un excès d'alcool (voy. *Calcium* [567 à 569]),

1902 et B. Soc. Ch. (3)-**29**-493-1903 — ([337]) Weyl. An. Ph. Ch. Pogg. **123**-350-1864. — ([338]) Zorn. Ber. Chem. Gesell. **15**-1007-1882. — ([339]) Fritzsche. An. Ph. Ch. Pogg. **49**-154-

[H. COPAUX.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

puis on fait cristalliser la solution. Le rendement est de 10 à 15 pour 100 :

3° Action du sel d'argent sur le chlorure de baryum [340-341] ;

4° Réduction du nitrate de baryum par la mousse de plomb. On fait bouillir, on élimine le plomb par l'hydrogène sulfuré et on évapore. Le sel est purifié par cristallisation dans l'alcool à 80 pour 100 [338].

5° Action de l'oxyde azotique sur le bioxyde de baryum.

Propriétés. — L'azotite de baryum cristallise en pyramides hexagonales, inaltérables à sec ou en solution. Il fond à 220°, puis se décompose ; il est très soluble dans l'eau avec réaction alcaline.

Une partie de sel se dissout dans 64 parties d'alcool à 94°.

Chaleur de formation : $Az^2 + O^4 + Ba = Az^2O^4Ba + 179\,600^{cal}$ [69].

L'azotite de baryum s'unit à l'azotite de potassium en formant un sel double $KAzO^2 + BaAz^2O^4 + H^2O$, facilement soluble dans l'eau (voy. *Calcium* [368]).

AZOTATE DE BARYUM $BaAz^2O^6 = 261,48$ (Ba : 52,55 ; Az : 10,74 ; O : 36,71)

Groth a décrit un échantillon naturel de nitrate de baryum, trouvé dans le salpêtre du Chili [342].

Préparation. — 1° Saturation de l'acide nitrique par la baryte ou son carbonate.

2° Double échange entre le chlorure de baryum et le nitrate de sodium. On traite à chaud 170 grammes de nitrate de sodium dissous dans son poids d'eau par 244 grammes de chlorure de baryum cristallisé, dissous dans deux fois son poids d'eau. Le nitrate de baryum cristallise par refroidissement [90].

3° Double échange entre le sulfure de baryum et le nitrate de sodium [343].

Propriétés. — Le nitrate de baryum cristallise en cubooctaèdres incolores et anhydres, isodimorphes du chlorate et du bromate de baryum (voy. *Strontium* [141]) et susceptibles de polychroïsme artificiel (voy. *Strontium* [147]). $D = 3,2$ (voy. *Calcium* [80 et 121]) ; $PF = 592°$ (voy. *Calcium* [127]). Il se dépose exceptionnellement à l'état de bihydrate de ses solutions refroidies entre 0 et 12° [344].

Le nitrate de baryum est hygroscopique et soluble dans l'eau.

100 part. de sel absorbent à 15° en 7 j. 6 part. d'eau (voy. *Calcium* [133]).
— — en 29 j. 46 —

Solubilité dans l'eau à diverses températures [345] :

	100 parties d'eau dissolvent à										
T	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100° (voy. *Calcium* [133]).
$BaAz^2O^6$	7	9,2	11,6	14,2	17,1	20,3	23,6	27	30,6	32,2 grammes.

1840. — [340] Rammelsberg. An. Ph. Ch. Pogg. **118**-287-1863. — [341] Arndt. Z. anorg. Chem. **27**-341-1901. — [342] Groth. Jahrb. Min. 14-1883. — [343] Mohr. An. Ch. Pharm. Lieb. **25**-290-1858. — [344] Hirzel. Z. Pharm. 49-1854. — [345] Gay-Lussac. An. Ch. (2)-**11**-55-11819.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

La solution saturée bout vers 102° (voy. *Calcium*[176]).

Poids spécifique des solutions à 17°,5 (voy. *Calcium*[176]) :

$BaAz^2O^6$	1	2	3	4	5	6	7	8 pour 100.
$D_{17°,5}$	1,009	1,017	1,025	1,034	1,042	1,051	1,060	1,069

Abaissement du point de congélation de l'eau[346] : Chaque centième de nitrate abaisse de 0°,178 le point de congélation jusqu'à une teneur de 2,25 pour 100; de 0°,156 entre 2,25 et 4,5 pour 100.

Le nitrate de baryum est insoluble dans l'alcool absolu, très peu soluble dans l'alcool étendu[347], insoluble dans l'acide nitrique concentré, difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique étendu et dans l'ammoniaque. Il est détruit par calcination au rouge, avec dégagement d'oxygène, d'azote et d'anhydride azoteux[348]. Le résidu est formé de protoxyde ou d'oxydes supérieurs, selon la température de calcination.

L'hydrogène le réduit au rouge avec formation d'hydrate de baryte[349 a].

L'oxyde de carbone le transforme en baryte anhydre et carbonate de baryte[349]. L'arsenic réduit lentement sa solution aqueuse[350].

Un mélange pulvérisé, à molécules égales de nitrate de baryum et de carbonate de soude cristallisés, se liquéfie avec absorption de chaleur[351]. Si la température initiale est de + 21°,3, elle s'abaisse à — 13°,7.

Chaleur de formation $Ba + Az^2 + O^6 = BaAz^2O^6_{sol.} + 227\,200^{cal}$[69].

Le nitrate de baryum s'unit à l'acétate de baryum pour former un sel mixte en gros prismes rhomboïdaux droits : $BaAzO^3.C^2H^3O^2.4H^2O$[352].

Applications. — Le nitrate de baryum est employé dans la fabrication de la baryte anhydre, du bioxyde de baryum, de certaines poudres explosives, et en pyrotechnie (feux verts).

Amido-sulfonate de baryum $Ba(SO^3AzH^2)^2$. — Ce sel, très instable, signalé par Divers et Haga, s'obtient en saturant l'acide correspondant par la baryte[353].

Oxyamido-sulfonate bibarytique $Ba^2(SO^3Az.OH)^2.H^2O$. — Sel alcalin, cristallisé, presque insoluble dans l'eau, obtenu par saturation de l'acide correspondant[354-355].

Oxyamido-sulfonate monobarytique $Ba(SO^3AzHOH)^2.H^2O$. — On ajoute, au sel précédent, de l'acide sulfurique en quantité juste suffisante pour éliminer la moitié du baryum. On obtient ainsi le sel monobarytique, en cristaux carrés, tabulaires, brillants[355].

Nitroso-sulfate de baryum $BaSO^3Az^2O^2$. — Les nitrososulfates alcalins précipitent par l'eau de baryte; le précipité, soluble dans un

— [346] De Coppet. An. Ch. Ph. (4)-**24**-547-1871. — [347] Gérardin. An. Ch. Ph. (4)-**5**-145-1865. — [348] Rivière. B. Soc. Mulh. **36**-458.1866. — [349] Stammer. An. Ph. Ch. Pogg. **82**-155-1851. — [349 a] Kühlmann. An. Ch. Ph. (3)-**20**-254-1847. — [350] Slater. Chem. Gaz. Francis. 329-1853. — [351] Walton. Ph. Mag. **12**-290. — [352] Lucius. An. Ch. Pharm. Lieb. **103**-113-1857. — [353] Divers et Haga. Chem. N. **74**-277-1896. — [354] Fremy. An. Ch. Ph. (3)-**15**-408-1845. — [355] Divers et Haga. J. Chem. Soc. **55**-763-1889. — [356] Divers et

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

excès d'eau, décomposable par l'acide chlorhydrique, est le nitrososulfate de baryum ([356–357]).

Imido-sulfonate de baryum $Ba^3Az^2(SO^3)^4.5H^2O$. — Il se forme par précipitation du sel trisodique par le chlorure de baryum en excès ([358]) (voy. *Calcium*[585]). Il est légèrement soluble dans l'eau, soluble dans l'acide nitrique.

Imido-sulfonate acide de baryum $BaAzH(SO^3)^2.H^2O$. — On le prépare par l'action de l'acide sulfurique dilué sur le sel précédent. Cristaux orthorhombiques, stables à l'air sec, décomposés par l'air humide ([358–359]).

PHOSPHURE DE BARYUM $Ba^3P^2 = 474,2$ (Ba : 86,92 ; P : 13,07)

Préparation. — Réduction du phosphate tribarytique (100 parties) par le carbone (16 parties) au four électrique (950 ampères, 45 volts) (Jaboin) (voy. *Strontium*[151]).

Formation. — La vapeur de phosphore réagit sur la baryte, au rouge, en donnant un phosphure impur (Dulong) ([360–361]).

Propriétés. — Fragments noirâtres, à cassure cristalline brillante $D = 3,185$. Ce corps brûle dans le chlore à 90° et dans le brome vers 500°. Il décompose l'eau, à froid, avec formation d'hydrate de baryte et dégagement d'hydrogène phosphoré.

HYPOPHOSPHITE DE BARYUM $Ba\,P^2O^4H^4, H^2O$.

Préparation. — 1° Action du sulfure de baryum sur le phosphore en présence d'eau à température inférieure à l'ébullition. L'excès de sulfure est précipité par le carbonate de plomb et l'on évapore le liquide filtré (voy. *Calcium*[595]).

2° Ébullition de l'eau de baryte avec le phosphore. Précipitation de l'excès de baryte par l'acide carbonique, puis évaporation (voy. *Calcium*[592]).

Formation. — 1° Action de l'eau sur le phosphure de baryum (voy. *Calcium*[591]).

2° Action de l'hydrogène phosphoré sur l'eau de baryte (A. Winkler) ([362]).

Propriétés ([363]). — Aiguilles stables à l'air, perdant à 100° une molécule d'eau, solubles dans 3,5 parties d'eau froide et 3 parties d'eau bouillante. L'acide nitrique transforme quantitativement ce sel en métaphosphate. Une solution de potasse le décompose, à chaud, en phosphites de baryum et de potassium avec dégagement d'hydrogène.

L'hypophosphite anhydre a été obtenu, en tables carrées, par évapo-

HAGA. J. Chem. Soc. **47**-364-1885. — ([357]) HANTZSCH. Ber. Chem. Gesell. **27**-3271-1894. — ([358]) BERGLUND. Ber. Chem. Gesell. **9**-255-1876. — ([359]) JACQUELAIN. An. Ch. Ph. (3)-**8**-295-1845. — ([360]) DULONG. Mém. Soc. Arcueil **3**-408. — ([361]) DUMAS. An. Ch. (2)-**33**-365-1826. — ([362]) A. WINKLER. An. Ph. Ch. Pogg. **111**-343-1860. — ([363]) RAMMELSBERG. Sitz. prüss. Akad.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ration de ses dissolutions dans l'acide hypophosphoreux. A haute température, il se transforme en pyro et métaphosphate de baryum.

Phosphite de baryum $BaHPO^3$. — **Préparation.** — Précipitation du chlorure de baryum par le phosphite d'ammoniaque (Berzélius)[364] (voy. *Calcium*[591]). La précipitation doit être opérée par fractionnements[365-366]. Le premier précipité contient, en effet, 20 pour 100 de phosphate; les dernières fractions sont pures.

Propriétés. — Sel difficilement soluble dans l'eau, perdant une molécule d'eau entre 150° et 200° (voy. *Calcium*[603]). A plus haute température, il se décompose avec dégagement d'hydrogène et de phosphore et transformation en pyrophosphate mélangé de phosphore divisé (voy. *Calcium*[601]).

Phosphite acide de baryum $BaH^4P^2O^6, H^2O$. — **Préparation.** — 1° Neutraliser une solution d'acide phosphoreux par le carbonate de baryte jusqu'à précipité permanent, filtrer, évaporer dans le vide sec (voy. *Calcium*[592]);

2° Action d'une petite quantité d'acide sulfurique sur le phosphite neutre (voy. *Calcium*[603]);

3° Action de l'eau sur les phosphites polyacides.

Composition. — On attribue à ce sel, suivant les cas, une, deux ou trois molécules d'eau de cristallisation (voy. *Calcium*[367, 603, 604]).

Propriétés. — Il se présente généralement en mamelons ternes, solubles dans l'eau, décomposés par l'eau bouillante en un sel neutre insoluble et un sel acide qui se dissout.

Il commence à se décomposer à 130°-140°; la calcination le convertit en méta et pyrophosphate mélangés.

Phosphites polyacides. — En évaporant les dissolutions de phosphite neutre dans l'acide phosphoreux, on obtient divers sels cristallisés tels que : $(BaHPO^3)^2.PO^3H^3.8H^2O$ et $(BaHPO^3)^2(PO^3H^3)^3.2H^2O$[367].

Pyrophosphite de baryum $BaH^2P^2O^5$. — Il résulte de la déshydratation du phosphite acide à 150° (voy. *Calcium*[604]).

Hypophosphate neutre de baryum $BaPO^3$. — On l'obtient par précipitation du chlorure de baryum par l'hypophosphate de soude (voy. *Calcium*[605]).

C'est un corps amorphe, très peu soluble dans l'eau et l'acide acétique, plus soluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique, décomposable par la chaleur. Selon Rammelsberg, il renferme de l'eau de constitution[368].

Hypophosphate acide de baryum $BaH^2P^2O^6, 2H^2O$. — **Pré-**

409-1872. — [364] Berzélius. An. Ch. (2)-2-217-1816. — [365] Rammelsberg. Ber. Chem. Gesell. 9-1579-1876. — [366] Kraut. An. Ch. Pharm. Lieb. 177-274-1875. — [367] Rammelsberg. An. Ph. Ch. Pogg. 132-496-1867. — [368] Rammelsberg. J. prakt. Chem. 45-153-1892. —

[H. COPAUX.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

paration. — Précipitation du chlorure de baryum par l'hypophosphate acide de soude. Ce précipité cristallin, formé au bout d'un ou deux jours, est lavé à l'eau froide et séché à froid (Salzer) ([369]) (voy. *Calcium*[644]). Il peut être purifié par recristallisation dans l'acide nitrique très étendu et bouillant (Joly) ([370]).

Propriétés. — Cristaux monocliniques, ne perdant pas de poids à 100°. Le sel devient anhydre à 140° et se décompose à plus haute température en métaphosphate, avec départ d'hydrogène. Il est soluble dans 1000 parties d'eau froide. La liqueur est acide et se trouble, par ébullition, en déposant du sel neutre ou du sel basique.

ORTHOPHOSPHATE MONOBARYTIQUE $BaH^4P^2O^8 = 351,4$

(Ba : 41,45 ; H : 1,22 ; P : 18,71 ; O : 38,62)

Préparation. — Action de l'acide phosphorique sur le phosphate bibarytique, puis évaporation de la dissolution sur l'acide sulfurique (voy. *Calcium*[615]).

Propriétés. — Cristaux blancs, anhydres, tricliniques, stables à l'air, D = 2,8 à 2,9 (voy. *Calcium*[89]).

Action de l'eau. — L'eau froide décompose ce sel en précipitant du phosphate bibasique (voy. *Strontium*[564]) ; le liquide renferme de la baryte et de l'acide phosphorique en excès. En mettant en présence d'un même poids d'eau des quantités croissantes de sel, le rapport des poids de base et d'acide contenus dans le liquide tend vers une limite.

Le poids de sel P, mis en présence d'un même poids d'eau croissant de 1 à 72, le rapport R de l'acide phosphorique total à l'acide phosphorique combiné croit de 1 à 2. C'est-à-dire que, dans la liqueur la plus concentrée, l'acide phosphorique et la baryte sont dans le rapport de 2 d'acide pour 1 de base.

$$3P^2O^8BaH^4 = 2BaHPO^4 + BaH^4P^2O^8 + 2PO^4H^3.$$

Un tiers du phosphate acide est donc dissous sans décomposition ; les deux autres tiers sont dédoublés en phosphate bibasique précipité, et acide phosphorique dissous (voy. *Strontium*[453]).

A 100°, la décomposition s'opère de même, mais le précipité est uniquement formé de phosphate bibarytique et le rapport R tend vers 2,8 (voy. *Calcium*[615]).

Le phosphate monobarytique est dissous avec décomposition par les acides étendus.

Chaleur de formation : pour $2PO^4H^3_{diss} + BaO_{diss}$: + 30 000 cal ([69]).

ORTHOPHOSPHATE BIBARYTIQUE $Ba^2H^2P^2O^8 = 466,82$

(Ba : 58,87 ; H : 0,45 ; P : 13,28 ; O : 27,42)

Préparation. — 1° Précipitation du chlorure de baryum par le phosphate neutre de soude. On obtient d'abord un précipité gélatineux

([369]) Salzer. An. Ch. Pharm. Lieb. **211**-52-1882. — ([370]) Joly. C. R. **101**-1148-1885. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

et un liquide neutre au tournesol, puis le sel bibarytique cristallise en quelques minutes. Dans le cas du phosphate bicalcique, la liqueur du début est acide au tournesol (voy. *Calcium*[644]);

2° Action de l'acide phosphorique sur le phosphate tribarytique (voy. *Calcium*[615]);

3° Décomposition par l'eau du phosphate monobarytique.

Propriétés[361]. — Poudre blanche, cristalline[372] (voy. *Calcium*[635]) pouvant renfermer une molécule d'eau de cristallisation. D = 1,275.

Ce sel est soluble dans 10 000 parties[373] ou dans 20 570 parties d'eau à 20°,5 (voy. *Calcium*[636]). Il se dissout mieux dans les liqueurs salines et dans les acides dilués : une partie se dissout dans 400 parties d'acide acétique (d = 1,032). Mis en suspension dans l'eau, il absorbe l'acide sulfureux en donnant du sulfite de baryum et de l'acide phosphorique. A l'ébullition, l'acide sulfureux se dégage et la liqueur précipite un composé barytique (voy. *Calcium*[655]).

Le phosphate bibarytique est décomposé par l'acide nitrique concentré en acide phosphorique et nitrate de baryum qui précipite à peu près complètement (Duvillier)[374].

Les alcalis le décomposent avec formation de sels basiques.

Chaleur de formation pour $2PO^4H^3 + 2BaO$ diss. : $+50\,800^{cal}$[69].

ORTHOPHOSPHATE TRIBARYTIQUE $Ba^3P^2O^8$, $H^2O = 620,22$

(Ba : 66,46 ; P : 10 ; O : 20,64 ; H^2O : 2,91)

Préparation. — 1° Précipitation du chlorure de baryum par le phosphate trisodique (Graham)[375] ou par le phosphate disodique en liqueur alcaline (Rammelsberg)[376].

Lorsqu'on précipite par le phosphate disodique, il est bon d'ajouter au liquide un grand excès d'eau de baryte, sinon, on obtient le sel mixte sodicobarytique (Villiers)[377].

Dans la préparation par le chlorure de baryum et le phosphate trisodique, il se fait d'abord un phosphate colloïdal avec absorption de chaleur, puis le sel cristallise avec dégagement de chaleur. Ces phénomènes expliquent les anomalies observées dans la chaleur de neutralisation de l'acide phosphorique par la baryte; elles dépendent de l'état du sel insoluble (voy. *Calcium*[652]) (voy. *Strontium*[156]).

2° Saturation directe de l'acide phosphorique par la baryte en excès.

Propriétés. — Sel cristallisé, soluble dans les acides, en formant des phosphates bi ou monobarytiques ou de l'acide phosphorique, suivant l'excès d'acide. Par évaporation du liquide, on isole une combinaison de phosphate tribarytique et de chlorure de baryum (voy. *Calcium*[615]).

(371) Ludwig. Ar. der Pharm. (2)-**56**-265-1848. — (372) Chodnew. J. prakt. Chem. **29**-201-1845. — (373) Malaguti. An. Ch. (3)-**51**-346-1857. — (374) Duvillier. An. Ch. Ph.(5)-**8**-250-1876. — (375) Graham. An. Ph. Pogg. **32**-49-1834. — (376) Rammelsberg. An. Ph. Ch. Pogg. **64**-251-405-1845; **68**-383-1846. — (377) Villiers. C. R. **104**-1105-1887. — (378) De Schulten. C.

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

L'acide sulfureux dissout le phosphate tribarytique, en donnant du sulfite de baryum et du phosphate monobarytique.

Chaleur de formation :

$$2\,PO^4H^3_{\text{étendu}} + 3\,BaO_{\text{diss.}} = Ba^3P^2O^8 \text{ crist.} + 78\,200^{cal}\ (^{69}).$$

Combinaisons du phosphate tribarytique avec le chlorure de baryum $(Ba^3P^2O^8)^3BaCl^2$ et $Ba^3P^2O^8.BaCl^2$. — Ces composés ont une préparation et des propriétés identiques à celles des composés correspondants du calcium et du strontium.

Pyrophosphates de baryum $Ba^2P^2O^7$. — Prismes orthorhombiques, préparés par fusion de la baryte avec le métaphosphate de potassium $D_{20°} = 3{,}9$ (voy. *Calcium* [668]).

— $Ba^2P^2O^7.H^2O$. — On le prépare : 1° Par précipitation du chlorure de baryum par le pyrophosphate de soude.

2° Par saturation de l'acide pyrophosphorique par l'eau de baryte ([370]) (voy. *Calcium* [678]).

Poudre blanche amorphe, un peu soluble dans l'eau, soluble dans les acides chlorhydrique, nitrique, pyrophosphorique et sulfureux, insoluble dans l'acide acétique. Avec l'acide nitrique chaud, il se forme de l'acide phosphorique et, par concentration et cristallisation, on élimine tout le nitrate de baryum.

Le pyrophosphate de baryum, calciné dans l'hydrogène à haute température, dégage de l'hydrogène phosphoré et laisse un résidu rougeâtre soluble dans les acides, de composition $P^2O^5, 3\,BaO$ ([380]).

La fusion avec les carbonates alcalins le transforme incomplètement en orthophosphate (voy. *Calcium* [677]).

Métaphosphates de baryum. — La constitution de ces corps, dont les formules sont multiples les unes des autres, n'est pas expliquée d'une façon satisfaisante. On connaît les composés suivants :

Monométaphosphate barytique BaP^2O^6. — Poudre blanche, insoluble dans l'eau et les acides, obtenue en chauffant à 516°, un mélange de carbonate de baryte et d'acide phosphorique en excès (voy. *Calcium* [680]).

Ce sel est probablement le dérivé d'un acide métaphosphorique polymérisé (voy. *Calcium* [681]).

Bimétaphosphate barytique $Ba^2P^4O^{12}.4\,H^2O$. — Petits cristaux difficilement solubles dans l'eau, obtenus comme le sel de calcium correspondant (voy. *Calcium* [681]).

Trimétaphosphate barytique $Ba^3P^6O^{18}.6\,H^2O$. — **Préparation.** — Précipitation du chlorure de baryum en excès par le trimétaphosphate de soude (voy. *Calcium* [665, 682]).

R. **96**-706-1883. — ([370]) Hess. An. Ph. Ch. Pogg. **18**-71-1830. — ([380]) Struve. J. prakt. Chem.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Propriétés. — Beaux cristaux rhombiques insolubles dans l'eau et les acides, perdant à 100° la moitié de leur eau et le reste à température élevée. Quand la précipitation de ce corps est faite avec un excès de sel de soude, on obtient un sel mixte beaucoup plus soluble : $Ba^2Na^2P^6O^{18}.8H^2O$.

Hexamétaphosphate de baryum. — Corps amorphe insoluble, obtenu comme le sel de calcium correspondant ([375]) (voy. *Calcium* [677, 683]).

Phosphates basiques de baryum $3BaO.2P^2O^5$. — Ce corps est une poudre cristalline infusible, obtenue en décomposant le chlorure de baryum fondu par le phosphate sodique correspondant (voy. *Calcium* [665]).

— $4BaO.P^2O^5$. — On l'obtient par fusion de 14 parties d'hydrate de baryte (BaO^2H^2) avec 4 parties de soude et 5 parties de phosphate bisodique. Par lessivage, on isole de petites tables quadratiques dont la composition correspond à celle des scories Thomas (voy. *Strontium* [158]).

— $5BaO.3P^2O^5$. — On le prépare en précipitant du chlorure de baryum par le phosphate de sodium correspondant (voy. *Calcium* [664]).

Azophosphates ou phosphimates de baryum. — Ces corps n'ont d'intérêt que par les acides qu'ils renferment; leur composition n'est pas très précise. On a cité parmi eux les sels suivants : $Ba^3P^2Az^2O^8.2H^2O$ ([381]); $Ba^2H^4P^4Az^4O^8.2H^2O$ ([382]); $BaNaH^3P^3Az^3O^6$ ([382]).

ARSÉNIURE DE BARYUM $Ba^3As^2 = 562,2$ (Ba : 73,32; As : 26,68)

Préparation. — Ce composé s'obtient par la réduction de 70 parties d'arséniate de baryum par 10 parties de carbone dans l'arc électrique (Lebeau) (voy. *Calcium* [684]).

Formation. — Dans l'action de l'arsenic sur la baryte caustique au rouge, il se fait de l'arséniate et de l'arséniure de baryum; la réaction est très incomplète (voy. *Calcium* [245 a]).

Propriétés. — Masse cristalline brune plus fusible que les arséniures de strontium et de calcium, et de propriétés semblables, mais généralement plus actives $D_{150} = 4,1$ (Lebeau) (voy. *Calcium* [684]).

Orthoarsénite de baryum $Ba^3As^2O^6$. — **Préparation.** — On précipite le chlorure de baryum par l'arsénite tripotassique, puis on lave à l'eau froide. On n'obtient pas ce corps à l'état pur en ajoutant de l'eau de baryte à une solution aqueuse d'acide arsénieux (voy. *Calcium* [686]).

Propriétés. — Poudre blanche amorphe, un peu soluble dans l'eau froide, aisément soluble dans l'eau chaude, anhydre après dessiccation à 100° dans l'hydrogène.

Pyroarsénite de baryum $Ba^2As^2O^5, 2H^2O$ (à 100°). — On l'ob-

79-548-1860. — ([381]) Gladstone. J. Chem. Soc. 3-149-359-1851. — ([382]) Stokes. Ann. chem. J.

[H. COPAUX.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

tient par action de l'eau de baryte sur une liqueur d'acide arsénieux jusqu'à précipitation complète. Corps blanc amorphe (voy. *Calcium*[689]).

Métaarsénite de baryum $BaAs^2O^4$. — Ajouter une solution de chlorure de baryum à une liqueur ammoniacale d'arsénite d'ammoniaque, puis verser de l'acide acétique jusqu'à commencement de précipité ([383-384]) (voy. *Calcium*[686]). Sel amorphe blanc, anhydre à 100°.

ORTHOARSÉNIATE BIBARYTIQUE $BaHAsO^4, H^2O$

Préparation. — On précipite le chlorure ou de l'acétate de baryum en excès par l'arséniate bisodique ([385]) (voy. *Calcium*[683, 691]).

Propriétés. — Ce sel cristallise de sa dissolution acétique en octaèdres quadratiques (voy. *Strontium*[159]). Il perd son eau à 120°. L'ammoniaque le transforme en sel basique. L'acide nitrique concentré déplace l'acide arsénique en précipitant du nitrate de baryum ([374]).

ORTHOARSÉNIATE TRIBARYTIQUE $Ba^3As^2O^8$

Préparation. — 1° Fusion de la baryte caustique avec un mélange de pyroarséniate et de chlorure de sodium en proportions telles que la quantité d'arséniate reste supérieure à 18 pour 100 (voy. *Calcium*[694]).

2° Sursaturation de l'acide arsénique par l'eau de baryte (voy. *Calcium*[696]).

Formation. — La double décomposition entre un arséniate alcalin et le chlorure de baryum, en solution ammoniacale, donne un précipité d'arséniate tribarytique impur et renfermant souvent du chlore (voy. *Calcium*[691]).

Propriétés. — Le sel préparé par voie sèche se présente en larges lamelles incolores. Le sel précipité est soluble dans 2000 parties d'eau froide (voy. *Calcium*[696]), dans 3300 parties d'eau ammoniacale, soluble dans l'acide acétique.

L'orthoarséniate tribarytique s'unit aux sels haloïdes de baryum en formant des combinaisons cristallisées du type $(Ba^3As^2O^8)^n.BaX^2$ (voy. *Calcium*[670]).

Pyroarséniate de baryum $Ba^2As^2O^7$. — Sel cristallisé, se formant dans les mêmes conditions que le pyroarséniate de calcium, beaucoup plus attaquable par l'eau froide (voy. *Calcium*[694]).

Sulfoarsénites de baryum (voy. *Calcium*[697]) $BaSAs^2S^32H^2O$. — Le sulfhydrate de baryum dissout le sulfure d'arsenic avec effervescence, et la liqueur jaune, saturée, donne, par évaporation, une masse brillante brune, incomplètement soluble dans l'eau, dont la composition s'accorde avec la formule précédente.

— $2BaSAs^2S^3, 5H^2O$. — Ce corps, insoluble dans l'eau, inaltérable à

18-629-780-1896. — ([383]) Bloxam. J. chem. Soc. 15-294-1862. — ([385]) Filhol. J. Pharm.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

l'air, se forme dans les eaux mères de la liqueur précédente, et, d'après Nilson, se présente sous deux aspects, vert gris et bleu indigo.

— $3BaS.As^2S^3.14H^2O$. — Lorsqu'on évapore dans le vide la solution de sulfure d'arsenic dans le sulfhydrate de baryum en excès, il se dépose d'abord un corps verdâtre amorphe, puis la liqueur filtrée abandonne des prismes jaunâtres, difficilement solubles dans l'eau, correspondant à la formule ci-dessus.

— $2BaS.As^2S^3.15H^2O$. — L'eau mère des cristaux précédents abandonne de gros prismes monocliniques jaunes, stables à l'air, difficilement solubles dans l'eau froide.

— $2BaS.As^2S^3 + 3BaS, As^2S^5 + 8H^2O$. — Très gros prismes monocliniques obtenus, soit par évaporation à l'air des eaux mères du corps bleu indigo, soit par dissolution du pentasulfure d'arsenic dans le sulfhydrate de baryum.

Sulfoxyarsénite de baryum $5BaS.2As^2S^2O + 6H^2O$. — Par ébullition des eaux mères du sulfarsénite bleu indigo, il se précipite un sulfoxyarsénite en aiguilles microscopiques, difficilement solubles dans l'eau et inaltérables à l'air [386].

Sulfoxyarséniates de baryum $Ba^3As^2O^6S^2.6H^2O$. — Il se forme par précipitation du sel de sodium correspondant par le chlorure de baryum en excès. C'est un précipité cristallin [387].

Lorsqu'on emploie, pour la précipitation, une quantité moins grande de chlorure de baryum, on obtient le sel mixte $BaNaAsO^3S, 9H^2O$, correspondant à l'*arséniate mixte* de Joly.

— $Ba^3As^2O^4.7H^2O$ (voy. *Strontium* [160]).

Antimoniate de baryum $BaSb^2O^6, 5H^2O$. — Minces aiguilles qui se forment dans la précipitation d'une liqueur de chlorure de baryum, en excès, par une solution bouillante d'antimoniate de soude, puis refroidissement à 0° [388] (voy. *Calcium* [700]).

Antimoniates basiques de baryum $(BaO)^9.(Sb^2O^5)^{10}, 18H^2O$. — Ce sel se forme par l'action prolongée de l'eau de baryte sur l'acide triantimonique. C'est un corps insoluble dans l'acide chlorhydrique.

— $BaO.(Sb^2O^5)^2.5H^2O$ (à 100°). — On l'obtient par l'action de l'acide tétraantimonique sur l'acétate de baryum.

— $BaO.(Sb^2O^5)^3.5H^2O$ (à 100°). — Ce composé se produit de même par l'action de l'acide triantimonique sur l'acétate de baryum.

— $BaO(Sb^2O^5)^4.15H^2O$. — Poudre cristalline, précipitée par congélation d'une liqueur renfermant une molécule d'acide antimonique et deux molécules de chlorure de baryum.

Ch. (5)-**14**-334-1848. — [383] Setterberg. J. prakt. Chem. **40**-247-1847. — [386] Nilson. J. prakt. Chem. **16**-93-1877. — [387] Weinland et Rumpf. Z. anorg. Chem. **14**-42-1877. — [388] Ebel. Ber. Chem. Gesell. **22**-3044-1889. — [389] Delacroix. B. Soc. Ch. **21**-1052-1899. —

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Sulfoantimonites de baryum $Ba^5Sb^2T^6.8H^2O$ (voy. *Calcium* [702]). — Le sulfure d'antimoine se dissout difficilement dans une liqueur de sulfhydrate de baryum; le liquide surnageant dépose de petites écailles cristallines blanches de ce sulfoantimonite.

— $Ba^2Sb^2S^5.8H^2O$. — Avec le sulfure de baryum neutre sans excès, le sulfure d'antimoine se transforme rapidement à froid, en une masse cristalline gris verdâtre de cette composition.

Ces deux corps sont oxydables à l'air et décomposés par l'eau.

Sulfoantimoniate de baryum $Ba^3SbS^4O^2, 6H^2O$. — On le prépare par dissolution du pentasulfure d'antimoine dans une liqueur de sulfure de baryum, puis précipitation par l'alcool en aiguilles blanches devenant brunes à l'air par oxydation.

Hypovanadate de baryum $BaVa^4O^9.5H^2O$. — Précipité jaune brun amorphe, formé par addition d'eau de baryte à une solution de chlorure hypovanadique ([391]).

Vanadate de baryum. — Les vanadates de baryum se préparent comme les vanadates de calcium. Les sels suivants ont été décrits :

$Ba\ Va^2O^6$ (voy. *Calcium* [670])
$Ba\ Va^2O^6, H^2O$ (voy. *Calcium* [704])
$Ba^2Va^2O^7$ (voy. *Calcium* [705])
$Ba^2Va^6O^{17}, 14H^2O$ (voy. *Calcium* [670])
$Ba^3Va^{10}O^{28}, 19H^2O$ ([392]) (voy. *Calcium* [704]) (voy. *Strontium* [161])
$Ba^4Va^{10}O^{29}, 24H^2O$ ([392])

Il existe également des combinaisons halogénées de vanadate tribarytique $(Ba^3Va^2O^8)^5BaX^2$ (voy. *Calcium* [670]) et un pervanadate de baryum $BaVa^2O^8$ (voy. *Calcium* [706]) analogues aux mêmes composés du calcium.

BORURE DE BARYUM $BaBo^6 = 203,4$ (Ba : 67,55; Bo : 32,45)

Ce composé a été obtenu par Moissan et Williams en chauffant au four électrique un mélange de borate de baryum, d'aluminium en copeaux et de charbon de sucre. Après traitement par l'acide chlorhydrique bouillant, l'acide fluorhydrique, l'éther et le toluène, il reste une poudre noire cristallisée de $D_{15} = 4,56$ qui, en lames minces, est rougeâtre et raye le rubis. Ces cristaux ne décomposent pas l'eau et sont attaqués par l'azotate ou le carbonate de potassium en fusion ([392 a]).

BORATES DE BARYUM

Les borates de baryum précipités sont des sels amorphes dissociés par l'eau et de composition variable ([393]) (voy. *Calcium* [719]). En se plaçant dans des conditions de milieu définies ou en opérant par voie sèche, on obtient une série de sels bien déterminés, dont les préparations ont été décrites à propos des borates de calcium :

([391]) Crow. J. Chem. Soc. **30**-460-1876. — ([392]) Nordlad. Dissertation Upsal. — ([392 a]) Moissan et

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

$BaO.B^2O^3$.	crist.	(393)	$BaO.2B^2O^3$.	crist.	(voy. *Calcium*[709])
$BaO.B^2O^3.2H^2O$	—	(394)	$BaO.4B^2O^3.12H^2O$	—	(voy. *Calcium*[709])
$BaO.B^2O^3.4H^2O$	—	(394)	$2BaO.3B^2O^3$.	—	(voy. *Calcium*[709])
$BaO.B^2O^3.5H^2O$	amorphe	(v. *Calcium*[709])	$2BaO.3B^2O^3.6H^2O$	amorphe	(394)
$BaO.B^2O^3.10H^2O$	—	(395)	$3BaO.B^2O^3$.	crist.	(voy. *Calcium*[715])

L'action de l'acide borique sur la baryte au rouge a été examinée par Bloxam (398), et celle de l'acide carbonique sur les borates précipités, par Morse et Horn (399).

Perborate de baryum $BaB^2O^6.7H^2O$. — On l'obtient par précipitation du chlorure de baryum par le perborate de sodium, à 0°. Flocons blancs, insolubles dans l'eau, décomposables lentement à sec et rapidement en présence de l'eau. Ce sel décompose l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore; il est précipité par l'acide sulfurique avec séparation de sulfate de baryte et formation d'eau oxygénée (voy. *Calcium*[717]).

Fluoborate de baryum $BaBF^5.2H^2O$. — Il s'obtient par dissolution du carbonate de baryte dans l'acide fluoborique en excès, puis évaporation. Prismes quadratiques solubles dans l'eau, déshydratés à 40° (397).

CARBURE DE BARYUM $BaC^2 = 161,4$ (Ba : 85,13 ; C : 14,87)

Préparation. — Ce composé a été préparé à l'état pur et cristallisé par Moissan en réduisant la baryte anhydre ou le carbonate de baryum par le carbone au four électrique. Prendre 50 gr. de baryte et 30 gr. de charbon de sucre ou 150 gr. de carbonate et 25 gr. de charbon (397 a).

Formation. — 1° Action du magnésium sur le carbonate de baryte en présence de charbon (Maquenne)(400). 2° Action du carbone sur l'amalgame de baryum dans une atmosphère d'hydrogène au rouge (400).

Propriétés. — Le carbure, préparé au four électrique, est une masse noire fondue cristalline. $D = 3,75$. Il est dissocié à très haute température (401) et plus fusible que les deux autres carbures alcalino-terreux. Ses réactions générales sont analogues à celles du carbure de calcium.

Il décompose l'eau avec formation de baryte et d'acétylène (Moissan).

CARBONATE DE BARYTE $BaCO^3 = 197,4$ (Ba : 69,60 ; C : 6,09 ; O : 24,32)

État naturel. — La *Witherite* est un carbonate de baryte naturel, orthorhombique, isomorphe de la strontianite et de l'aragonite. La barytocalcite est un carbonate mixte monoclinique de baryum et de calcium.

Préparation. — 1° Précipitation du chlorure de baryum par un carbonate alcalin ;

Williams. C. R. **125**-629-1897. — (393) Benedikt. Ber. Chem. Gesell. **7**-703-1874. — (394) Atterberg. B. Soc. Ch. (2)-**22**-351-1874. — (395) Berzélius. An. Ph. Ch. Pogg. **34**-561-1835. — (396) Laurent. C. R. **29**-5-1849. — (397) Berzélius. An. Ph. Ch. Pogg. **2**-123-1824. — (397 a) Moissan. C. R. 118-683-1894 — (398) Bloxam. J. Chem. Soc. **14**-147-1862. — (399) Morse et Horn. An. Chem. J. **24**-105-1900. — (400) Maquenne. An. Ch. Ph. (6)-**28**-259-1893; An. Ch. Ph. (6)-**29**-216-1893. — (401) Gin et Leleux. C. R. **126**-749-1898. — (402) H. Rose. An. Ph. Ch. Pogg. **86**-293-1852.

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

2° Action de l'acide carbonique sur la baryte anhydre à 550° ([146, 402]);

3° Action du carbonate de magnésium sur le chlorure de baryum (voy. *Strontium*[168]);

4° Décomposition du sulfure de baryum par le carbonate de potasse, ou par l'acide carbonique et l'eau ([348, 403]).

Formation. — Compression, à 6000 atmosphères, d'un mélange de sulfate de baryum et de carbonate de sodium secs; la réaction est limitée ([300]).

Synthèse minéralogique (voy. *Calcium*[742, 745]). — 1° Fusion du chlorure de baryum avec un carbonate alcalin à équivalents égaux, puis reprise par l'eau;

2° Fusion du carbonate précipité avec 10 parties de chlorure de sodium;

3° Action, à chaud, du carbonate de baryte sur une solution de sel ammoniacal, ou du chlorure de baryum sur l'urée en vase clos.

Propriétés. — La withérite a pour densité 4,3 à 4,5 (voy. *Calcium*[121]); le carbonate précipité, 4,22 à 4,37 (voy. *Calcium*[89]). Il est fusible à 795° (voy. *Strontium*[169]).

Dissociation du carbonate de baryum. — Le carbonate de baryum est plus difficilement décomposable par la chaleur que le carbonate de chaux ([418]). La tension de l'acide carbonique émis à 1100° est de 20^{mm} ([404]). A 1600°, l'expulsion de l'acide carbonique est complète ([405]). La présence du charbon facilite la dissociation. Ainsi, après une heure, à 1450°, le carbonate est entièrement caustique. Cette action favorable tient à la formation d'une atmosphère dans laquelle la tension de l'acide carbonique reste nulle, par suite de sa réduction en oxyde de carbone ([404]). La présence de l'eau facilite également la dissociation ([419]) (voy. *Calcium*[755]).

Feld attribue la difficulté de décomposition du carbonate de baryum à la formation d'une couche superficielle de carbonate fondu ([406]).

Solubilité dans l'eau. — (Voy. *Calcium*[765]) (voy. *Strontium*[175]).

1 p. de carbonate de baryum se dissout dans				64,070 p.	d'eau à	8°,8 (voy. *Calcium*[764])
1	—	—	—	45,566	—	24°,2 (voy. *Calcium*[764])
—	—	—	—	15,421	—	100° (voy. *Calcium*[762])

La dissolution de ce carbonate colore faiblement la phtaléine, par suite de l'hydrolyse du sel en hydrate et bicarbonate (voy. *Calcium*[766]).

Solubilité dans l'eau chargée d'acide carbonique ([407]). — Quantités dissoutes à 16° par 1 litre d'eau contenant de l'acide carbonique sous diverses tensions (voy. *Calcium*[778]).

Tension de CO^2 en centimètres de mercure.	CO^3Ba en milligrammes.	Tension de CO^2 en centimètres de mercure.	CO^3Ba en milligrammes.
0,05.	118,6	14,17.	916,4
0,08.	144,6	25,29.	1159,6
0,33.	253,1	42,17.	1361,1
1,38.	387,3	55,29.	1511,8
2,86.	503	72,92.	1665,7
5,00.	615,6	98,16.	1856,6

— ([403]) Scheurer-Kestner. B. Soc. Mulhouse. **36**-448-1866. — ([404]) Isambert. C. R. **86**-552-1878. — ([405]) Herzfeld et Stiepel. Z. Ver. Rub. Ind. 850-1898. — ([406]) Feld. Brevet allemand

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le carbonate de baryum se dissout mieux dans les sels ammoniacaux que dans l'eau ([408-409]), de même dans les solutions des sulfates de sodium, de magnésium, de zinc, dans le chlorure de calcium, mais non dans les chlorures de sodium et de zinc ([409]). Le nitrate de soude fondu dissout 0,916 pour 100 de carbonate de baryum (voy. *Strontium* [133]).

Le carbonate de baryum est attaqué par le fluor avec incandescence (Moissan). Le chlore décompose le carbonate de baryum en suspension dans l'eau, en formant du chlorure et du chlorate ([410]). Le phosphore réagit partiellement au rouge (Dragendorff) ([411]).

Le soufre et l'eau le transforment en sulfate ([416]). L'hydrogène sulfuré aqueux le convertit en sulfure, et d'autant plus profondément que la quantité d'eau présente est plus considérable ([417]). Les acides le décomposent avec dégagement d'acide carbonique. Les vitesses d'attaque des trois carbonates alcalino-terreux, par un même acide, sont inversement proportionnelles aux poids atomiques de leurs métaux ([414-415]).

Avec les oxalates alcalins à l'ébullition, le carbonate de baryum est transformé partiellement en oxalate de baryum et carbonate alcalin ([413]).

Le carbonate de baryum, mis au contact des sels métalliques en solution, précipite les hydrates ou les carbonates de la plupart d'entre eux ([412]).

Chaleur de formation : $C + O^3 + Ba = CO^3Ba$ crist $+ 283\,000^{cal}$ ([69]).

Sesquicarbonate de baryum $2BaO.3CO^2$. — Il se forme par précipitation du chlorure de baryum par le sesquicarbonate de sodium (Boussingault) ([420]).

Bicarbonate de baryum. — Ce sel, dont on suppose l'existence dans les solutions carboniques de carbonate de baryum, n'a jamais été isolé (voy. *Calcium* [779]).

Sulfocarbonate de baryum ([422]). — Poudre jaune serin, cristalline, très dense, obtenue par agitation d'une solution concentrée de sulfure de baryum avec le sulfure de carbone (P. Thénard) ([421]).

Ce corps, très peu soluble dans l'eau froide, est toujours impur ([423]).

CYANURE DE BARYUM $BaC^2Az^2, 2H^2O$

Préparation. — 1° Saturation de l'hydrate de baryte cristallisé par l'acide cyanhydrique anhydre (voy. *Calcium* [785]).

La masse est agitée et refroidie; le cyanure fond dans l'eau de cristallisation de l'hydrate et l'on évapore le liquide dans le vide.

101734. — ([407]) Wagner. Z. anal. Chem. **6**-167-1867. — ([408]) Vogel. J. prakt. Chem. **7**-455-1836. — ([409]) Wackenroder. An. Ch. Pharm. Lieb. **41**-315-1842; **24**-30-1837. — ([410]) Bolley. Polyt. Z. Schweiz. **4**-82. — ([411]) Dragendorff. Chem. Centr. Bl. 865-1861. — ([412]) H. Rose. An. Ph. Ch. Pogg. **83**-133-1851. — ([413]) Pettenkoffer. An. Ch. Pharm. Lieb. Sp. **2**-23-1863. — ([414]) Pawlewski. Ber. Chem. Gesell. **13**-534-1880. — ([415]) Bojuski et Kajander. Ber. Chem. Gesell. **10**-34-1877. — ([416]) Pollani. Gazzet. Ch. Ital. **4**-177-1874. — ([417]) Naudin et de Montholon. C. R. **83**-58-1876. — ([418]) Abich. An. Ph. Ch. Pogg. **23**-314-1831. — ([419]) H. Rose. An. Ph. Ch. Pogg. **86**-105-1852. — ([420]) Boussingault. An. Ch. (2)-**29**-288-1825. — ([421]) P. Thénard. C. R. **79**-673-1874. — ([422]) Berzélius. An. Ph. Ch. Pogg. **6**-244-1826. — ([423]) Veley. J. Chem. Soc. **49**-370-1886. — ([424]) Margueritte et de Sourdeval. C. R. **50**-1100-1860. — ([425]) Caron.

[*H. COPAUX*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Formation. — 1° Calcination du ferrocyanure de baryum, puis lessivage (voy. *Calcium* [786]);

2° Action de l'air (Margueritte et de Sourdeval) [424] ou du cyanure d'ammonium (Caron) [425] sur un mélange de baryte et de charbon, au rouge;

3° Action du carbone ou de l'oxyde de carbone sur l'azoture de baryum au rouge (voy. *Calcium* [558]).

Propriétés. — Le sel, obtenu par évaporation dans le vide, se présente en cristaux prismatiques, très déliquescents, de formule $BaC^2Az^2.2H^2O$. Il est décomposé par l'acide carbonique et par la chaleur.

Exposé dans le vide sec, il donne un monohydrate, amorphe et moins décomposable. Celui-ci, chauffé très lentement jusqu'à 100°, se transforme en cyanure anhydre.

1 litre d'eau dissout 800 gr. de cyanure anhydre; 1 litre d'alcool à 70 pour 100 en dissout 180 gr. à 14° (voy. *Calcium* [785]).

La vapeur d'eau, à 300°, transforme le cyanure de baryum en ammoniaque et carbonate de baryum [424]. Sous pression, à température plus basse, on obtient du formiate de baryte [426]. Chaleur de formation :

BaO diss. $+ CAzH$ diss. $= BaC^2Az^2$ diss. $+ 5170^{cal}$ (voy. *Calcium* [785]).

Applications. — On a proposé l'emploi de ce sel pour la cémentation du fer [425 à 427].

Sulfocyanate de baryum $BaC^2Az^2S^2.3H^2O$. — On l'obtient par l'action de l'acide sulfocyanhydrique sur le carbonate de baryte ou de la baryte sur le sulfate d'ammonium (voy. *Calcium* [787]).

Sel cristallisé en aiguilles blanches, peu stables (Tscherniac) [428].

Le sel déshydraté est fusible sans décomposition, à l'abri de l'air. Il se dissout dans l'alcool en formant une combinaison qui peut être isolée :

$$BaC^2Az^2S^2.2C^2H^6O$$ [428].

Séléniocyanate de baryum. — Corps cristallin, non analysé (voy. *Calcium* [788]).

Siliciure de baryum $BaSi^2$. — On le prépare en réduisant un mélange de baryte et de silice par le carbone au four électrique.

Masse cristalline de cassure analogue à celle du zinc, attaquée plus rapidement par l'humidité que les siliciures de calcium et de strontium, décomposée par les acides (voy. *Calcium* [793]).

SILICATE DE BARYUM $BaSiO^3$

État naturel. — Il se rencontre combiné au silicate d'alumine sous la forme d'*edingtonite*, silico-aluminate de baryum hydraté, d'*harmotome*,

C. R. **51**-564-1860. — [426] R. Wagner. N. Rép. Pharm. **10**-131. — [427] Newton. Polyt. J. Dingler **183**-447-1867. — [428] Tscherniac. Ber. Chem. Gesell. **25**-2627-1892. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

silico-aluminate de baryum et de potassium, de *brewsterite*, silico-aluminate de baryum et strontium (voy. *Calcium*[17]).

Préparation. — *Sel anhydre* : Fusion directe des éléments, puis recuit ([398, 429]) (voy. *Calcium*[742]).

Sel hydraté : 1° Action lente de l'eau de baryte sur la silice ;

2° Précipitation des sels de baryum par un silicate alcalin.

Propriétés. — Le sel hydraté renferme 6 ou 7 H^2O ([430, 432]) ; il constitue le dépôt cristallin qui tapisse, à la longue, les flacons d'eau de baryte ([431, 433]). Il est à peine soluble dans l'eau froide, se déshydrate facilement et devient immédiatement opaque dans l'eau bouillante, sans changer de forme. Le sel déshydraté fait prise avec l'eau en s'hydratant à nouveau (Le Chatelier) ([430]).

FLUOSILICATE DE BARYUM $BaSiF^6 = 279,8$ (Ba : 49,11 ; Si : 10,15 ; F : 40,74)

Préparation. — Précipitation d'un sel de baryum par l'acide fluosilicique (Gay-Lussac et Thénard) ([434]).

Pour l'obtenir à l'état pur, on conseille d'ajouter d'abord à l'acide fluosilicique un peu de sel de baryum pour éliminer la silice, puis d'employer le liquide filtré pour la précipitation principale.

Propriétés ([435]). — Cristaux microscopiques, d'aspect caractéristique, $D_{21°} = 4,28$. Solubilité : une partie de sel se dissout dans 3700 parties d'eau à 17°,5, dans 1200 parties d'eau à 100°. Le fluosilicate de baryum est soluble dans l'acide chlorhydrique avec décomposition, insoluble dans l'alcool, et décomposé par calcination en fluorure de silicium qui se volatilise, et fluorure de baryum qui reste.

Titanate de baryum $2BaO^2.3TiO^2$. — On le prépare en faisant réagir l'acide titanique sur le carbonate de baryte à haute température, en présence d'un excès de chlorure de baryum. Cubes ou cubooctaèdres jaunâtres, $D = 5,91$ (voy. *Calcium*[813]).

Pertitanate de baryum $BaO^2.TiO^3.5H^2O$. — Précipité jaune, volumineux, peu soluble, formé par addition de pertitanate alcalin au chlorure de baryum (voy. *Calcium*[717]).

Fluoxytitanates de baryum $BaF^2.TiO^2F^2$. — Corps floconneux jaune formé par précipitation du nitrate de baryum par le fluoxytitanate d'ammoniaque (Piccini) ([437]).

— $BaF^2.2TiO^2F^2$. — Cristaux denses, jaune clair, insolubles dans l'eau, solubles dans les acides étendus, mélangés au précipité précédent.

([429]) Mitscherlich. J. prakt. Chem. **83**-485-1861. — ([430]) H. Le Chatelier. B. Soc Ch. (2)-**42**-82-1884. — ([431]) Wahl. Z. Kryst. **36**-156-1902. — ([432]) H. Le Chatelier. C. R. **92**-951-1881. — ([433]) Pisani. C. R. **83**-1056-1876. — ([434]) Gay-Lussac et Thénard. An. Ch. (1)-**69**-214-1809. — ([435]) Stolba. J. prakt. Chem. **96**-22-1865. — ([436]) Fresénius. An. Ch. Pharm. Lieb. **59**-120-1846. — ([437]) Piccini. Rendic. Ac. Linc. 682-1885 ; Gazz. Ch. Ital. **17**-479

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Zirconate de baryum $BaZrO^3$. — Cristaux opaques, formés dans l'action de la zircone sur le chlorure de baryum au rouge (voy. *Calcium*[813]).

Alliages de baryum et d'étain. — En chauffant un mélange de carbonate de soude, charbon, chlorure de baryum et étain très divisé jusqu'à disparition de vapeurs de sodium, Caron a obtenu des alliages très oxydables à l'air et décomposant l'eau (voy. *Calcium*[21]).

Fluostannate de baryum BaF^6Sn. — L'action de l'acide fluorhydrique sur le stannate de baryum ou la double décomposition entre le chlorure de baryum et le fluostannate de zinc donne des cristaux microscopiques de fluostannate, anhydres par évaporation à chaud, renfermant 3 molécules d'eau par évaporation à froid (voy. *Calcium*[818]).

Chlorostannite de baryum $BaCl^4Sn.4H^2O$. — Beaux prismes, résultant de l'évaporation des solutions mélangées de chlorures ([458]).

Chlorostannate de baryum $BaCl^6Sn.5H^2O$ (voy. *Calcium*[819]).

Stannate de baryum $2BaO.SnO^2.10H^2O$. — Paillettes nacrées, obtenues comme le stannate de strontium (Ditte) (voy. *Calcium*[822]).

Sulfostannate de baryum $BaSSnS^2.8H^2O$ (voy. *Calcium*[825]).

Dithionate de baryum et de rubidium $BaRb^4(S^2O^6)^5+H^2O$. — Ce sel résulte de l'action du sulfate de rubidium sur le dithionate de baryum ([275]).

Oxyde de baryum et de potassium. — La potasse fondue dissout 30 pour 100 de baryte caustique, et la masse se peroxyde énergiquement à l'air (voy. *Calcium*[817]).

Orthophosphate mixte de baryum et de potassium $Ba^3K^2P^2O^8$. — Cristaux transparents, obtenus comme le sel correspondant de calcium. Un sel hydraté à $20H^2O$ en cristaux cubiques ([378]) résulte de l'action de l'eau de baryte sur une solution de silicate et de phosphate de potassium chauffée à l'ébullition (de Schulten) ([378]).

Orthoarséniates mixtes de baryum et des métaux alcalins. — Prismes incolores préparés par voie sèche comme les sels de calcium correspondants (Lefèvre) (voy. *Calcium*[694]).

Orthophosphate de baryum et d'ammonium. — Ce sel a été signalé par Barthe (voy. *Strontium*[137]).

1887. — ([458]) Poggiale. C. R. **20**-1183-1845.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Protofluorure de baryum et de sodium BaF, NaF. — On l'obtient par réduction incomplète du fluorure de baryum par le sodium. En faisant réagir les deux corps, à la température de 800 à 1000°, dans la proportion de BaF^2 pour 2 Na, on recueille une masse cristalline homogène, blanc grisâtre, facile à séparer. Ce corps est décomposé par l'eau avec dégagement d'hydrogène, mais l'action est plus lente que dans le cas des chlorure, bromure et iodure correspondants, par suite de l'insolubilité du fluorure de baryum (Guntz) ([68]).

Protochlorure de baryum et de sodium $BaCl, NaCl$. — Il se forme par l'action du sodium sur le bichlorure de baryum (Guntz) ([70]). Les deux corps, pris dans la proportion $BaCl^2 + 2Na$, sont mis en réaction dans un creuset de fer hermétiquement fermé. On chauffe à 1000°, au four Perrot. Après refroidissement, on obtient, au-dessous d'une couche de sodium en excès, une masse fondue, blanc grisâtre, de formule Ba Cl. Na Cl.

Chauffé dans le vide vers 700°, ce corps abandonne du sodium. Il reste dans la nacelle du chlorure de baryum : $BaCl.NaCl = BaCl^2 + Na$.

Le *Protobromure de baryum et de sodium* Ba Br, Na Br. et le *Protoiodure de baryum et de sodium* Ba I, Na I, sont tout à fait comparables aux sels précédents par leur préparation, leurs propriétés et leurs formules (Guntz) ([68]).

Orthophosphate mixte de baryum et de sodium $Ba^2Na^2P^2O^8$, $18H^2O$ ou $20H^2O$. — **Préparation** : 1° Précipitation du chlorure de baryum par un grand excès de phosphate bisodique, puis addition d'eau de baryte jusqu'à alcalinité à la phtaléine ([377]) (voy. *Strontium* [156]) ;

2° Précipitation du chlorure de baryum par le phosphate trisodique (Joly) (voy. *Strontium* [156]) ;

3° Action de l'eau de baryte sur le mélange de silicate et de phosphate de sodium en solution bouillante (de Schulten) ([378]).

Propriétés. — Petits cristaux cubiques, altérés légèrement par l'eau pure à 20°, profondément à 70°, inaltérés par une solution de chlorure de sodium.

Arséniate mixte de baryum et de sodium $BaNaAsO^4.9H^2O$. — Cristaux cubiques, formés dans la précipitation du chlorure de baryum par l'arsénite de soude en excès (voy. *Strontium* [156]).

H. Copaux,
Chef des travaux d'analyse
à l'École municipale de Physique et Chimie de Paris.

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX ALCALINO-TERREUX

Le calcium, le strontium et le baryum forment l'un des groupements les plus homogènes qu'on puisse constituer entre les éléments.

La propriété fondamentale de ces métaux est de former des oxydes d'une puissante basicité.

Entre leurs composés binaires, y compris ceux qui ont été récemment découverts par Moissan, hydrures, azotures, carbures, borures, il existe la plus étroite analogie de composition et de propriétés. La personnalité de chaque métal s'accuse davantage dans les composés ternaires, c'est pourquoi Lenssen ([1-2]) a tenté de scinder ces trois métaux en groupements plus significatifs. Mais l'inutilité de cette conception ressort de la statistique suivante. Sur 149 sels minéraux ou organiques,

34 possèdent une hydratation identique pour les trois métaux.
32 — — — — pour calcium-strontium.
25 — — — — pour calcium-baryum.
30 — — — — pour strontium-baryum.
28 sont incompatibles. (Kastle) ([3]).

Ainsi, aucun de ces groupements ne s'impose par un nombre supérieur d'analogies.

Les composés alcalino-terreux diffèrent plus par leurs propriétés que par leur composition. Certaines propriétés, telles que la densité des métaux et des sels, la chaleur de combinaison, vont en croissant du calcium au baryum dans le même sens que les poids atomiques.

L'accroissement de solubilité suit généralement l'ordre inverse : les composés du baryum sont moins solubles que ceux du calcium. Pourtant, exception notable, la baryte est plus soluble que la chaux.

Le calcium diffère du strontium et du baryum par un oxyde peu soluble, dont l'hydrate est facilement décomposé par la chaleur, un sulfate hydraté assez soluble, un nitrate soluble dans l'alcool et un carbonate dimorphe.

Le baryum s'éloigne du calcium et du strontium par son nitrate anhydre, l'insolubilité de son chlorure dans l'alcool et la toxicité de ses composés. Il possède surtout une aptitude particulière à former des combinaisons d'un degré différent de celui du protoxyde, par exemple, un bioxyde anhydre, un oxyde intermédiaire probable et des sous-sels haloïdes récemment isolés.

Par quelques-unes de ses propriétés, le baryum unit le groupe alcalino-terreux aux métaux alcalins ; le calcium est le terme de passage avec le magnésium par l'isomorphisme de la calcite avec la giobertite.

([1]) Lenssen. An. chem. Pharm. Lieb. **103**-121-1857. — ([2]) Salzer. An. chem. Pharm. Lieb. **223**-1-1884. — ([3]) Kastle. Am. chem. J. **19**-281-1897.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

En résumé, le calcium et le baryum offrent, en certains cas, des propriétés notablement différentes. Mais le trait frappant de la série alcalino-terreuse est de posséder un moyen terme, le strontium, dont les propriétés sont toujours intermédiaires entre celles des extrêmes, et qui établit entre eux un lien de continuité.

Au groupe des alcalino-terreux, les belles recherches de P. Curie et de Mme Curie ont ajouté un quatrième élément extrêmement rare, le radium. Il est différent des précédents par certaines qualités physiques et s'en rapproche par trois caractères : insolubilité du sulfate, isomorphisme du bromure avec le bromure de baryum, constitution du spectre.

Les données chimiques du radium sont, en raison de sa rareté, tout à fait incomplètes et son exposé tiendra en quelques pages.

RADIUM ET RADIOACTIVITÉ

Historique. — En 1896, quelque temps après la découverte de Rœntgen, H. Becquerel [1] reconnut aux sels d'uranium, ainsi qu'à l'uranium préparé par Moissan au four électrique, la propriété d'émettre des radiations invisibles qui impressionnaient les plaques photographiques et communiquaient à l'air la propriété de conduire l'électricité.

Si l'on recouvre d'une matière uranifère l'un des plateaux horizontaux d'un condensateur, la valeur radiante relative de cette matière aura pour mesure la conductibilité acquise par l'air compris entre les plateaux.

En examinant par ce procédé les composés les plus divers, Mme Curie a établi les faits suivants :

1° Seuls, parmi les éléments antérieurement connus, l'uranium et le thorium sont *radioactifs* et le sont à peu près au même degré. L'intensité du rayonnement émis par leurs combinaisons augmente sensiblement avec le poids de métal qu'elles renferment ;

2° Certains minéraux uranifères possèdent une radioactivité supérieure à celle de l'uranium lui-même. *Ces minéraux renferment donc une ou plusieurs matières très actives et différentes de l'uranium* [2].

En effet, lorsqu'on les soumet à un fractionnement chimique, on constate que le pouvoir radioactif se localise autour de trois métaux vulgaires : bismuth (polonium), fer (actinium), baryum (radium).

L'étude des deux premiers n'a pas abouti encore à des résultats chimiques décisifs, mais un traitement convenable du baryum radioactif, orienté par des mesures à l'électromètre, a permis d'en extraire un corps nouveau, en quantité très petite. Cet élément déterminé [34-35] par son spectre (E. Demarçay) et par son poids atomique (Mme Curie) est le radium, homologue supérieur du baryum. Sa puissance radioactive égalerait environ un million de fois celle de l'uranium.

État naturel [3]. — La pechblende, oxyde d'uranium impur, la

[1] Becquerel. C. R. **122**-421-501-559-689-1086-1896. — [2] Mme S. Curie. C. R. **126**-1101-1898. — [3] Mme S. Curie. Thèse de doctorat ès-sciences, Paris, 1903. — [4] Hofmann et

[H. COPAUX.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

chalcolite, la carnotite, l'autunite, la thorite, l'orangite, la clévéite [4] sont des minéraux radioactifs. On évalue à 0,2 gr la quantité de radium approximativement contenue dans une tonne de pechblende.

Extraction [5, 6, 8, 9]. — La pechblende de Joachimsthal, en Bohême, est la matière première du radium, mais on ne traite en fait que le résidu de l'extraction industrielle de l'uranium.

Par calcination du minerai primitif avec du carbonate de soude, puis épuisement par l'acide sulfurique étendu, l'urane a été éliminé.

Le résidu insoluble est constitué principalement par des sulfates de plomb et de chaux, de la silice, des oxydes d'aluminium et de fer; il contient en outre des sulfates de la plupart des métaux, notamment du sulfate de baryum radifère.

Traitement du résidu. — La méthode, établie par Debierne, consiste en principe à épuiser la matière par la soude caustique. Les sulfates inattaqués, y compris le sulfate de baryum radifère, sont ensuite convertis en carbonates, par ébullition avec une liqueur concentrée de carbonate de soude.

Les carbonates étant dissous dans l'acide chlorhydrique, on régénère du sulfate radifère moins impur, par addition d'une petite quantité d'acide sulfurique. On décompose à nouveau par le carbonate de soude. Les nouveaux carbonates, redissous dans l'acide chlorhydrique, sont débarrassés des métaux lourds par l'hydrogène sulfuré, des sesquioxydes par l'ammoniaque et reprécipités encore une fois par le carbonate alcalin. En reprenant par l'acide chlorhydrique concentré, le chlorure de calcium se dissout; il reste du chlorure de baryum radifère, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Purification. — On opère par fractionnement des chlorures, d'abord dans l'eau, puis dans l'acide chlorhydrique étendu [5]; le chlorure de radium, moins soluble que le chlorure de baryum, se concentre dans les produits de tête.

On a conseillé aussi, pour la purification finale, la précipitation fractionnée des carbonates et, surtout, la cristallisation des bromures [7 à 10].

Dans ses derniers traitements, Mme Curie a pu obtenir du chlorure de radium à peu près complètement exempt de baryum au spectroscope.

Propriétés physiques des sels de radium [5]. Les sels de radium, purs et fraîchement préparés, sont incolores et semblables d'aspect aux sels de baryum. Le chlorure, cristallisé en liqueur chlorhydrique, se présente en fines aiguilles biréfringentes. Le bromure est monoclinique et isomorphe avec le bromure de baryum [11]. L'azotate a la même solubilité que l'azotate de baryum. Le carbonate est légèrement soluble dans les sels ammoniacaux. Le chlorure est moins soluble dans

Strauss. Ber. Chem. Gesell. **33**-3126-1900. — [5] P. Curie, Mme Curie et G. Bémont. C. R. **127**-1215-1898. — [6] De Haen. An. Ph. Ch. Wied. **68**-902-1899. — [7] Giesel. Ber. Chem. Gesell. **35**-3608-1902 et Ber. Chem. Gesell. **36**-342-1903. — [8] Giesel. An. Ph. Ch. Wied. **69**-91-1899. — [9] P. Curie et Mme Curie. C. R. **127**-175-1898. — [10] Marckwald. Chem. N. **84**-190-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

l'alcool que le chlorure de baryum. Les sels de radium jaunissent peu à peu spontanément, et rapidement en présence des sels de baryum. Ils se décolorent après dissolution.

Rayonnement ([23-24-25]). — Les sels de radium sont lumineux dans l'obscurité. En outre, ils émettent un rayonnement invisible qui traverse les corps solides ([16-17]) et illumine le platinocyanure de baryum ([19]).

Ce rayonnement est complexe et l'action d'un champ magnétique intense permet de le scinder en trois parties, α, β et γ. Les rayons α sont fort peu pénétrants et peu déviables; les rayons β, beaucoup plus pénétrants, sont constitués par plusieurs variétés inégalement déviables; enfin, les rayons γ, très pénétrants et à peine déviables, ne forment qu'une faible partie du rayonnement total.

Les diélectriques liquides acquièrent, ainsi que l'air, une certaine conductibilité sous l'influence des sels de radium (Curie) ([11]).

Le pouvoir radioactif de ces composés augmente considérablement après leur isolement à l'état sec, jusqu'à une certaine limite ([14]), à peu près indépendante de la température ([11-12]) et de la nature de l'acide contenu dans le sel (H. Becquerel) ([13]).

Radioactivité induite et émanation. — Un corps inactif quelconque placé dans une enceinte close en présence d'un sel de radium, acquiert de l'activité (radioactivité induite); il ne l'acquiert pas si l'on fait le vide dans l'enceinte (Curie et Debierne, Rutherford) ([15 à 18, 20-21-22]).

Les sels de radium n'émettent donc pas seulement des radiations lumineuses ou obscures, mais encore une énergie particulière qui peut s'emmagasiner dans les corps étrangers et qui ne traverse pas les parois solides.

La radioactivité induite est provoquée par l'intermédiaire de l'émanation. Elle diffère du rayonnement inducteur en ce qu'elle est temporaire et n'impressionne pas les plaques photographiques; elle se dissipe plus rapidement pour les solides que pour les gaz ([28]), et, dans les deux cas, suivant des lois déterminées ([26-27]).

L'émission d'émanation par les composés du radium est constante à l'état solide et à l'état liquide, mais les sels solides gardent l'émanation, qui se transforme sur place en rayons de Becquerel. Au contraire, les sels dissous la laissent échapper.

La solution, évaporée à l'air libre, devient inactive, puis régénère en quelques jours son activité première, par abandon en tube scellé ([15]).

D'après les dernières expériences de Rutherford et de Curie, *l'émana-*

1901. — ([11]) P. Curie. C. R. **134**-420-1902. — ([12]) Behrendsen. An. der Physik. (4)-**2**-335-1900. — ([13]) H. Becquerel. C. R. **130**-206-372- 1900. — ([14]) Mme Curie. C. R. **129**-760-1899. — ([15]) P. Curie et Debierne. C. R. **133**-276-1901. — ([16]) H. Becquerel. C. R. **130**-979-1900. — ([17]) H. Becquerel. C. R. **133**-709-1901. — ([18]) P. Curie et Mme Curie. C. R. **129**-714-1899. — ([19]) P. Curie et Mme Curie. C. R. **129**-823-1899. — ([20]) P. Curie et Debierne. C. R. **132**-548-1901. — ([21]) P. Curie et Debierne. C. R. **132**-768-1901. — ([22]) Rutherford. Ph. Mag. **4**-566-1902. — ([23]) H. Becquerel. C. R. **129**-912-1899. — ([24]) H. Becquerel. C. R. **130**-1154-1900. — ([25]) Villard. C. R. **130**-1178- 1900. — ([26]) P. Curie. C. R. **135**-857-1902. — ([27]) P. Curie. C. R. **136**-224-1903. — ([28]) P. Curie et Laine. C. R. **136**-564-

[*H. COPAUX.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

tion, bien qu'inpondérable à nos balances, obéit aux lois générales de la matière gazeuse (diffusion, équilibre selon la température et la pression, condensation à basse température).

Cet agent remarquable posséderait ainsi le double caractère d'une matière et d'une énergie, notions considérées jusqu'ici comme entièrement distinctes.

Dégagement de chaleur. — Les sels de radium dégagent continuellement de la chaleur. 1 gramme de radium émet une quantité de chaleur qui est de l'ordre de 100 petites calories à l'heure (Curie et Laborde) ([29] et [52]).

Hypothèses sur l'origine de la radioactivité. — L'émission continuelle d'énergie sans variation appréciable du poids de la matière ([31]) est un fait anormal. On a proposé de l'expliquer : 1° par une modification atomique de l'élément ; 2° par la transformation d'un rayonnement extérieur inconnu ; 3° par un emprunt à la chaleur ambiante, contrairement au principe de Carnot ([30] à [32]).

Spectroscopie. — Le radium possède un spectre d'étincelles très sensible, analogue à celui des métaux alcalino-terreux et renfermant trois raies intenses : $\lambda = 381{,}47 - 434{,}06 - 468{,}5$ (E. Demarçay) ([33]), (Runge et Precht) ([51]).

Les sels communiquent à la flamme une coloration rouge, dont le spectre diffère du précédent par deux bandes orangées et une raie violette intenses (Giesel) ([7]).

Le temps n'amène aucune modification notable à la constitution de ces spectres.

Propriétés chimiques. — Autant que la rareté des sels de radium permet de l'affirmer, leurs propriétés générales, peu connues jusqu'ici, sont analogues à celles des composés du baryum.

L'*énergie radioactive* opère, à distance, des actions chimiques remarquables, telles que l'ozonisation de l'oxygène, la réduction des acides iodique, nitrique (Berthelot) ([36]) et des sels d'argent, la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge (H. Becquerel) ([17]), la coloration des verres en gris ou en violet et des sels alcalins en vert (Giesel) ([37]).

Le bromure de radium perd lentement du brome. En dissolution, il se transforme peu à peu en hypobromite, avec dégagement d'hydrogène ([7]), d'oxygène et d'*hélium* (Ramsay et Soddy) ([45]).

Dewar et Curie ont observé au spectroscope des dégagements gazeux provenant du bromure de radium et donnant les raies de l'azote et de l'hydrogène. Deslandres y a indiqué aussi l'existence de l'*hélium* ([44]).

1903. — ([29]) P. Curie et Laborde. C. R. **136**-673-1903. — ([30]) Mme S. Curie. Revue générale des Sciences 41-1899. — ([31]) H. Becquerel. C. R. **130**-809-1900. — ([32]) P. Curie et Mme Curie. C. R. **134**-85-1902. — ([33]) Demarçay. C. R. **127**-1218-1898; **129**-716-1899; **131**-258-1900. — ([34]) Bela von Lengyel. Ber. Chem. Gesell. **33**-1237-1900. — ([35]) Giesel. Ber. Chem. Gesell. **33**-1665-1900. — ([36]) Berthelot. C. R. **133**-659-973-1901 et An. ch. Ph. (7)-**25**-452-1902. — ([37]) Giesel. An. Ph. Ch. **69**-91-1899. — ([38]) Walkoff. Photogr. Rundschau,

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Cette production de l'hélium par le radium est un fait des plus curieux et qui mérite de nouvelles recherches; il serait également intéressant de connaître l'action de l'hélium sur le radium.

Propriétés physiologiques. — Les rayons du radium agissent sur la peau, en déterminant d'abord une brûlure non douloureuse, puis une plaie tenace, dont la guérison exige plusieurs semaines ([38 à 54]). Ils réagissent sur les centres nerveux ([54]), provoquent un amoindrissement de croissance des tissus et des organismes inférieurs (Bohn) ([41]) et suspendent ou détruisent le pouvoir germinatif des graines (H. Becquerel) ([17]).

Poids atomique. — Le poids atomique du radium a été trouvé égal à 225 (± 1). Mme Curie l'a déterminé par dosage du chlore sur 0,1 gr de chlorure anhydre de radium pur et contrôlé par une détermination parallèle sur un poids égal de chlorure de baryum ([42]).

H. Copaux,
Chef des Travaux d'analyse
à l'École de Physique et de Chimie de Paris.

octobre 1900. — ([39]) Giesel. Ber. Chem. Gesell. **33**-3569-1900. — ([40]) H. Becquerel et P. Curie C. R. **132**-1289-1901. — ([41]) Bohn. C. R. **136**-1012-1903. — ([42]) Mme Curie. C. R. **135**-161-1902. — ([43]) W. Ramsay et F. Soddy. Proc. Roy. Soc. **72**-204-1903. — ([44]) Dewar et Curie. C. R. **138**-910-1904. — ([45]) Rinne. Centrbl. Miner. und Geol. 154-1903. — ([46]) Tommasina. C. R. **134**-900-1902. — ([47]) Rutherford et Brooks. Chem. N. **85**-196-1902. — ([48]) Rutherford et Soddy. Proceed. Chem. Soc. **18**-219-1902. — ([49]) Curie et Danne. C. R. **136**-1514-1903. — ([50]) Crookes et Dewar. Proc. Roy. Soc. **72**-69-1903. — ([51]) Runge et Precht. Ann. der Physik. (4)-**10**-655-1903; Physikal Zeitschrift 285-1903; 417-1904. — ([52]) Runge et Precht. Sitz. preüss. Akad. 783-1903. — ([53]) Rutherford et Barnes. Ph. Mag. (6)-**7**-202-1903. — ([54]) Danysz. C. R. **136**-461-1903.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

INDUSTRIE
DU
CARBURE DE CALCIUM

Historique. — La préparation du carbure de calcium fondu, au four électrique, a été réalisée en décembre 1892 par Henri Moissan [1] qui remarqua sa formation par l'union du charbon et du calcium à cette haute température. Dans une deuxième publication, il donna [2] les conditions d'obtention de ce composé à l'état pur et cristallisé, son analyse et ses principales propriétés. Au moment de la seconde publication de Moissan, des brevets furent pris par un de ses collaborateurs, Bullier [3], pour la fabrication industrielle.

Antérieurement, dans un brevet relatif aux alliages d'aluminium, Willson [4] avait signalé accessoirement la formation du carbure, mais les conditions, indiquées par lui, ne pouvaient permettre une fabrication régulière et, par la suite, il se vit obligé de prendre de nouveaux brevets [5].

Ce fut seulement dans son dernier brevet, en 1895, bien après les publications de Moissan et le brevet de Bullier, que Willson indiqua les conditions exactes et précises de la fabrication.

Du reste cette application du four électrique, qui s'est trouvée liée de suite à des questions industrielles, a soulevé de vives polémiques [6 à 26] et a puissamment contribué au développement des industries électro-chimiques. Il y a lieu de remarquer que sur 52 fabriques de carbure de calcium existant en 1900, 26 se trouvaient en France; aussi est-il

[1] Moissan. C. R. **115**-1031-1892. — [2] Moissan, C. R. **118**-501-1894. — [3] Bullier. Brevet français n° 236-160-1894. — [4] Willson. Brevet américain n° 492.377-1892. — [5] Willson. Brevets anglais n°s 16.705-1894 et 15.360-1895. — [6] H. Becquerel. Rapport de la Classe 24 (Electrochimie). Exposition de 1900. — [7] Besnard. 4e Congrès Chim. appl. **3**-49-1900. — [8] Borchers. Z. Elektr. **2**-163-1895. — [9] Borchers. Z. Elektr. **2**-7-1895. — [10] Böhm. Z. angew. Chem. 1059-1899. — [11] Bullier. 2e Congrès Chim. appl. **4**-486-1896. — [12] Capelle. L'éclairage et le chauffage par l'acétylène, 1902. — [12 *a*] Delépine. Les carbures métalliques, 1604. — [12 *b*] Defacqz. Les carbures métalliques, 1904. Gauthiers-Villars. — [13] Korda. Moniteur scientifique **45**-409-1895. — [14] Lewes. J. of the Society of Arts. **43**-156-1895. — [15] Liebetanz. Z. angew. Chem. 631-1898. — [16] Mathews. 4e Congrès Chim. appl. **3**-75-1900. — [17] Moissan. Le four électrique 288-1897. — [18] Moissan. Moniteur scientifique **45**-539-1895. — [19] Moissan. Revue générale des Sciences **6**-514-1895. — [20] Moissan. 4e Congrès Chim. appl. **3**-78-1900. — [21] Morehead et de Chalmot. J. Am. Chem. Soc. **18**-311-1896. — [22] Pélissier. L'éclairage à l'acétylène 1897. — [23] De Perrodil. Le carbure de calcium et l'acétylène 1897. — [24] Rigaut. Éclairage électrique **3**-555-1895. — [25] Rossel. 4e Congrès Chim. appl. **3**-80-1900. — [26] Schweitzer. Z. angew. Chem. **411**-1898. — [27] Urbain. Revue générale des Sciences **6**-446-1895. — [28] Willson et Suckert. J. of the Flanklin Institute 1895. — [29] Jugements du Tribunal de 1re Instance des 13 juill. 1900

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

regrettable pour l'industrie de notre pays que les espérances fondées sur l'acétylène ne se soient pas immédiatement réalisées. Parmi les industriels qui ont le plus contribué à la mise au point de la fabrication du carbure de calcium, il convient de citer Bullier, Willson, Bertolus, Keller, Héroult, etc.

Moissan a démontré que le carbure de calcium pur était complètement transparent et qu'en amas de petits cristaux il était blanc [30]; mais on sait que le produit industriel, coloré par du fer, se présente en masses cristallines mordorées.

Conditions de formation du carbure. — Sous l'influence de la haute température du four électrique, la chaux est amenée à l'état liquide. Le carbone réagit sur cette chaux fondue pour donner de l'oxyde de carbone pendant que le calcium se carbure. S'il n'y a pas fusion, la teneur en carbure est insignifiante [41]. Si la température est trop élevée, le carbure se dissocie [31 à 35], il reste du graphite, le métal est volatilisé. Rothmund [35] a établi que la formation du carbure est due à un phénomène reversible et que l'état d'équilibre peut être détruit en enlevant l'oxyde de carbone par un courant d'hydrogène, le carbure se forme alors à plus basse température. L'action de l'électricité étant purement thermique, on a cherché à en supprimer l'emploi [36]. Un certain nombre de brevets ont été pris sur ce sujet, ils utilisent comme mode de chauffage : l'aluminothermie, l'acétylène, le chalumeau oxhydrique, etc. Aucun procédé n'a été exploité. Du reste Moissan vient de démontrer qu'à la température de fusion du platine le charbon ne réagissait pas sur la chaux.

Dépense d'énergie. — Le calcul de la quantité d'énergie théoriquement nécessaire pour la production du carbure a été établi par divers auteurs, mais leurs estimations sont très différentes [37 à 40]. De même, la plupart des chiffres pratiques qui ont été publiés sont très fantaisistes. On admet actuellement la production de 4 kilogrammes de carbure par kilowatt-jour. Cette dépense d'énergie considérable explique pourquoi les usines qui ne sont pas alimentées par de bonnes chutes d'eau n'ont pu résister à la concurrence.

Nature du courant. — En raison de ce qui précède, on peut employer à volonté le courant continu ou le courant alternatif; la disposition même du four Moissan en était une démonstration [1]. Le courant continu permet d'utiliser les mêmes machines pour les fours électrolytiques ou l'électrolyse aqueuse. Le courant alternatif est employé de préférence dans les usines fabriquant uniquement le carbure ou autres produits du

et 17 mai 1901 ; arrêts de la Cour d'Appel de Paris des 22 janv. 1901 et 6 fév. 1903. — [30] Moissan. C. R. **127**-917-1898. — [31] Bourgerel. Moniteur scientifique. **55**-669-1900. — [32] Gin et Leleux. C. R. **126**-256-1898. — [33] Gin et Leleux. C. R. **126**-749-1898. — [34] Moissan. C. R. **126**-302-1898; An. Ch. Ph. (7)-**16**-145-1899. — [35] Rothmund. Z. anorg. Chem. **31**-156-1902. — [36] Borchers. Z. Elektr. **4**-498-1898. — [37] Bredel, American gas light Journal 1895. — [38] Gin. Éclairage électrique **18**-188-1899. — [39] Richards. Transactions Am. Elektroch. Soc. **2**-51-1902. — [40] Sieber. Chem. Zeit. **22**-308-1898. — [41] Segree. B. Ing. Elec. de Mon-

[*A. BROCHET.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

four électrothermique. On peut faire usage soit du courant alternatif simple, soit du diphasé, en mettant un four sur chaque phase, soit du triphasé ([41]), au moyen de trois fours, ou d'un four à trois électrodes (Memmo, Bertolus).

Fours. — Malgré les nombreux modèles proposés, le four à cuve est à peu près universellement employé. Il se compose essentiellement ([42]) (fig. 1) d'une cuve en briques ou toute autre substance, qu'il est inutile d'ailleurs de choisir réfractaire, A, entourée le plus souvent d'une enveloppe de tôle B. Sur le coté, une ouverture C à été ménagée pour la coulée. Dans le fond, on tasse une certaine quantité de charbon provenant en général de débris d'électrodes; les câbles D, amenant le courant, sont noyés au milieu de cette masse qui constitue l'électrode inférieure E. Dans la cuve plonge l'électrode mobile F dont la tête, taillée exactement, s'ajuste dans le support d'électrode G; celui-ci, de forme très variable, doit répondre aux conditions suivantes : être très robuste, facilement démontable pour permettre le renouvellement rapide de l'électrode; il doit assurer un contact parfait entre le câble amenant le courant I et l'électrode, de façon à éviter toute perte d'énergie, due à une résistance de passage. Ce support d'électrode est relié à un dispositif de manœuvre, permettant d'élever ou d'abaisser facilement le système. Le tout est placé sous une hotte à bon tirage H. Les fours les plus puissants atteignent près de 500 kilowatts, ils sont couramment de 200 à 500.

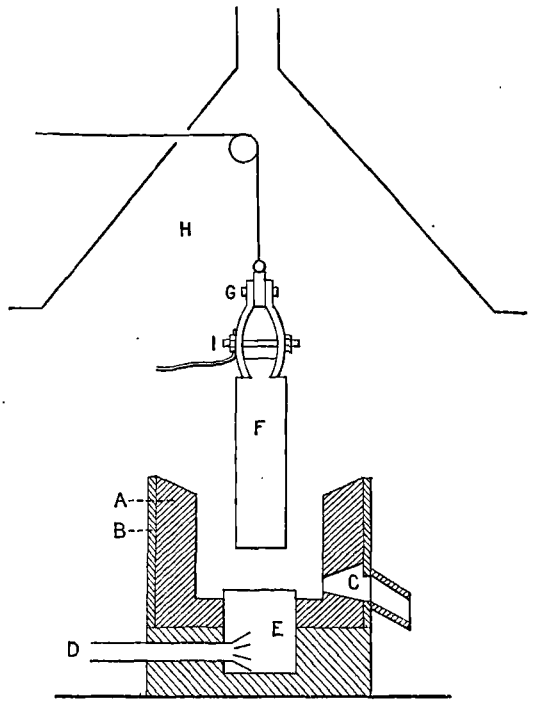


Fig. 1. — Schéma d'un four à cuve.

Électrodes. — Théoriquement, dans la fabrication du carbure, les électrodes ne prennent pas part à la réaction, elles servent de conducteurs au courant; mais en réalité leur carbone intervient et leur perte de poids est plus ou moins grande. La sole du four servant d'électrode fixe, son

tefiore **10**-161-1899. — ([42]) Brochet. L'Électricité à l'Exposition de 1900, **41**-11-1901. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

usure est beaucoup moindre, d'autant plus qu'elle est recouverte de carbure qui, ainsi que Moissan l'a démontré, est bon conducteur du courant et joue le rôle d'électrode. Au contraire, l'attaque de la pièce mobile est considérable et sa fabrication représente un des points importants de l'industrie du carbure en raison de son prix élevé. On cherche à réduire cette dépense par la conduite régulière du four ; mais la qualité de l'électrode a également une grande importance. En effet, plus le charbon est dense et compact, plus il est cuit à haute température, et moins il est combustible. Dans ces mêmes conditions, sa résistance est également plus faible, ce qui diminue l'échauffement produit par le passage du courant. D'autre part, les impuretés de l'électrode se retrouvant dans le carbure, il est nécessaire de partir de matières premières aussi pures que possible : le charbon de cornue ou le coke de pétrole. Le coke de houille et l'anthracite fournissent de moins bons résultats en raison de leurs cendres. Pour donner aux électrodes ces différentes qualités, on réduit l'agglomérant (goudron) au strict nécessaire et les électrodes, moulées soit à la presse, soit à la filière, suivant leurs dimensions, sont soumises à une pression atteignant 2000 kilogrammes par centimètre carré. On arrive ainsi à des pièces de 150 centimètres de longueur, 30 centimètres de côté, du poids de 250 kilogrammes. Pour une électrode de cette dimension, la pression, exercée sur le piston de la presse, est de 2000 tonnes ([43]).

Finalement, les électrodes sont cuites en les mettant dans des casettes ou dans des moufles fermées, placées dans des fours continus ou intermittents suivant l'importance de la fabrication. Le prix des électrodes varie de 30 à 45 francs les 100 kilogrammes et leur usure correspond à 50-60 kilogrammes par tonne de carbure ; elle peut atteindre 100 kilogrammes.

Matières premières. — Les matières premières, employées dans la fabrication du carbure de calcium, sont le charbon et la chaux vive.

Le charbon employé est, suivant les pays et les contrées : le coke de pétrole, le coke de houille, l'anthracite, le charbon de bois. En France, on utilise le coke de Saint-Étienne qui renferme en moyenne de 5 à 7 pour 100 de cendres, mais on lui préfère l'anthracite anglais, lequel n'en contient que 4 à 5 pour 100 et revient, suivant la grosseur et la pureté, de 20 à 30 francs dans un port de la Méditerranée. L'anthracite des Alpes, de très mauvaise qualité, contient jusqu'à 25 pour 100 de cendres, il ne peut être utilisé même après lavage et enrichissement. Cependant, on trouve quelques-uns de ces anthracites dont l'impureté est constituée par de la silice pure, ce qui permet de faire simultanément du ferrosilicium (Korda) ([44]). Le charbon de bois peut être utilisé avec avantage dans les pays de montagnes ([41 et 44]). N'ayant pour ainsi dire pas de cendres, il donne un carbure très pur ([45]). D'autre part agissant,

([43]) Strauss. Rev. gén. Chim. pure et app. **4**-343-1901. — ([44]) Gall. 4e Congrès Chim. appl. **3**-123-1900. — ([45]) Hanekop. Z. angew. Chem. 592-1899. — ([46]) Moissan. C. R. **127**-457-1898.

[*A. BROCHET.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

toutes choses égales, à plus basse température ([46]), l'électrode prendra plus difficilement part à la réaction ([47]). Dans la fabrication du carbure en pains, il était recommandé pour remplacer, dans les déchets d'une opération précédente, le charbon brûlé au contact de l'air pendant le refroidissement. Malgré ces avantages, le charbon de bois ne peut être employé que dans les pays difficiles d'accès, en raison de son prix élevé.

Le coke de pétrole, également très pur, est utilisé en Amérique.

Les impuretés du charbon sont principalement le soufre, l'azote et le phosphore. On a publié quelques analyses de charbons employés dans l'industrie du carbure ([21 et 48]).

La chaux provient de la cuisson des calcaires, généralement extraits sur place, dans des fours à marche continue, chauffés par des gazogènes de façon à ne pas introduire les impuretés du combustible. L'emploi du calcaire lui-même est impossible, la quantité de gaz produits, déjà très grande dans le cas de la chaux, se trouvant triplée, en même temps qu'est doublée la dépense de charbon. De même la chaux éteinte, outre l'inconvénient des poussières, est proscrite pour des raisons analogues.

La chaux doit titrer au moins 95 pour 100 et renfermer le moins possible de magnésie. Une chaux en renfermant plus de 3 pour 100 est impropre à la fabrication du carbure. Le prix de cette chaux varie de 18 à 22 francs la tonne.

Quelques types d'analyse de chaux et de calcaire ont été publiés ([21 et 48]). Les principales impuretés sont le phosphore et le soufre.

Théoriquement, pour préparer une tonne de carbure, il faut 875 kilogrammes de chaux et 563 de charbon. Il y a lieu de remarquer que la quantité de gaz produits correspond à 438 kilogrammes d'oxyde de carbone, ou 688 kilogrammes d'anhydride carbonique, d'où la nécessité d'une ventilation intense des ateliers, d'autant plus que la combustion de l'oxyde de carbone peut ne pas être complète. Pratiquement, il faut tenir compte des impuretés des matières premières, de l'apport fourni par l'électrode, de la combustion du charbon, etc. Le mélange est formé pour 100 kilogrammes de chaux, de 60 à 70 kilogrammes de charbon.

Dans les débuts de la fabrication du carbure, on avait pensé que la pulvérisation des matières premières et leur mélange intime étaient nécessaires pour obtenir un bon rendement, il en résultait un entraînement de poussières qui avaient donné une triste réputation à l'industrie naissante. D'autre part, ce mélange, dans le voisinage de la chambre de réaction, donnait naissance à une pâte semi-fluide, qui emprisonnait l'oxyde de carbone, lequel en se dégageant projetait de tous côtés du carbure en fusion. Un premier perfectionnement fut apporté dans la confection de briquettes ([49]) agglomérées par du goudron. Actuellement, on se contente de concasser la chaux et le charbon entre des cylindres

— ([47]) Collins. Transactions Am. Elektrochem. Soc. **1**-53-1901. — ([48]) Keller. Éclairage électrique **19**-172-1899. — ([49]) Landin. Schwedischer Techniker Verein 1898. — ([50]) Carlson. Z. Elektr. **6**-325-1899. — ([51]) Liebetanz. Z. Elektr. **5**-399-1899. — ([52]) Frœlich. Z. Elektr. **7**-1-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

cannelés ([50 et 51]). Le mélange est formé de morceaux de la grosseur d'une noix dont on a éliminé les poussières. Dans ces conditions, les gaz circulent régulièrement sans entraîner de particules solides.

Marche d'un four à cuve. — On amorce l'arc en faisant un court circuit et l'on ajoute lentement le mélange. Les matières entrent en réaction et le carbure fondu s'accumule sur la sole. Les parties les plus éloignées de l'arc se solidifient peu à peu, empâtent les matières n'ayant pas réagi, et forment une véritable cuve renfermant le bain de carbure fondu. L'arc jaillit entre l'électrode supérieure et la surface de ce bain, la masse liquide augmente avec lenteur. Il faut élever progressivement l'électrode. On garnit toute la cuve du mélange et l'on évite ainsi, autant que possible, la combustion de l'électrode; en même temps, les gaz formés traversent cette couche en l'échauffant progressivement et en se refroidissant eux-mêmes. L'oxyde de carbone vient brûler au contact de l'air. Suivant l'importance des fours, on fait une coulée toutes les heures ou toutes les deux heures. L'opération marche indéfiniment; elle n'est limitée que par la nécessité de renouveler l'électrode. Dans le début de la fabrication du carbure, on laissait, dans certaines usines, le produit s'accumuler dans le four et on le retirait après solidification sous forme de bloc atteignant 500 et même 1000 kg. Un certain nombre de discussions ([51–52–52 a]) eurent lieu au sujet du rendement et de la qualité des deux sortes de carbure. Du fait de la coulée, on perd une certaine quantité de chaleur que l'on a pensé récupérer en laissant le carbure se refroidir partiellement dans le four ([52]). Mais l'avantage semblant résulter de ce système est certainement compensé par la complication du four et la main-d'œuvre supplémentaire.

Traitement final du carbure. — Le carbure est brisé, puis concassé entre des cylindres cannelés. Il est ensuite criblé et séparé d'après les numéros suivants :

Poussière, 1-2 mm., 2-4 mm., 4-7 mm., 7-10 mm., 10-15 mm. Finalement, il est embarillé dans des fûts en tôle, pesant brut 50 ou 100 kg, le poids de l'emballage étant respectivement de 3,2 à 3,5 kg et de 6,5 à 7 kg.

Impuretés du carbure de calcium. — Le carbure de calcium, étant formé sans produit secondaire et sans résidu, renfermera, comme impuretés habituelles, celles des matières premières : la chaux et le charbon et celles de l'électrode. Il pourra, en outre, contenir des impuretés accidentelles.

A côté du carbone et du calcium combinés ensemble, on trouvera ces éléments à l'état de liberté ou à l'état d'autres combinaisons. Les autres éléments que l'on rencontrera le plus souvent sont : le phosphore, le fer, le soufre, le calcium, le magnésium et l'azote.

1900. — ([52 a]) Carlson. Z. Elektr. **6**-415-et 429-1900. — ([53]) Moissan. C. R. **128**-787-1899; An.

[*A. Brochet.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le calcium est introduit sous forme de chaux en excès; cet excès favorisant la fabrication, doit être naturellement très faible et se retrouve à l'état de phosphure, de siliciure, etc.

Le carbone se rencontre à côté des carbures à l'état de siliciure et à l'état de liberté sous forme de graphite. Moissan (17) a démontré qu'un grand nombre de carbures en fusion dissolvaient le carbone et l'abandonnaient ensuite sous cette dernière forme. Il peut provenir aussi de la dissociation du carbure de calcium. Le carbone est rarement à l'état de carbure métallique, tel que le carbure d'aluminium. A plusieurs reprises, on a proposé, dans un but spécial, la fabrication de mélanges de carbures (sodium, manganèse) mais sans résultat appréciable.

Le phosphore provient de la chaux et du charbon, il se trouve généralement à l'état de phosphure de calcium, décomposable par l'eau froide, en donnant de l'hydrogène phosphoré qui se dégage en même temps que l'acétylène. Moissan (53) a établi, en effet, que le charbon pouvait réduire le phosphate de calcium au four électrique et donner un phosphure cristallisé Ca^3P^2 décomposable par l'eau froide avec production d'hydrogène phosphoré PH^3; c'est l'impureté la plus gênante.

Le soufre provient en général du charbon, plus rarement de la chaux: il se trouve à l'état de sulfure de calcium, d'aluminium; ce dernier, au contact de l'eau, donne de l'hydrogène sulfuré (Mourlot) (54), facile à arrêter en raison de l'excès de chaux produit dans la décomposition de l'eau par le carbure.

L'azote se présenterait sous plusieurs formes. A l'état d'azoture de calcium (Chuard) (55), d'azoture de magnésium, Bamberger (56) et Rossel (58) admettent la réduction de la magnésie à l'état de magnésium, lequel, par combustion au contact de l'air, donne de la magnésie et de l'azoture de magnésium. Rossel et Landriset (57) apppuient cette hypothèse sur ce fait que les calcaires, renfermant plus de magnésie, donnent plus d'ammoniaque. Par contre, Bamberger fait remarquer que l'on n'a jamais observé la présence de magnésium libre dans le carbure. Cette hypothèse est en opposition avec les expériences de Moissan (34) qui a démontré que la magnésie était irréductible et que le carbure est facilement dissociable au four électrique. Chuard, Bamberger admettent en outre la formation de cyanate de calcium.

Le silicium peut provenir aussi bien de la chaux que du charbon; il se présente à l'état de siliciure de carbone (Moissan), de fer ou de calcium (Le Chatelier). D'après Le Chatelier (59), le silicium se combine d'abord au fer en donnant SiFe, et, lorsque ce métal est saturé, il se combine soit au calcium, soit au carbone, suivant l'élément se trouvant en excès par rapport à l'autre. On trouve également de la silice (Moissan) (60).

Ch. Ph. (7)-**18**-289-1899. — (54) Mourlot. An. Ch. Ph. (7)-**17**-510-1899. — (55) Chuard. B. Soc. Ch, (3)-**17**-678-1897. — (56) Bamberger. Z. angew. Chem. 720-1898. — (57) Rossel et Landriset. Z. angew. Chem. 77-1901. — (58) Rossel. Z. Carbid und Acetylenverbindungen 205-1898. — (59) Le Chatelier. B. Soc. Ch. (3)-**17**-794-1897. — (60) Moissan. C. R. **127**-457-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le fer existe dans tous les carbures industriels; c'est généralement lui qui leur donne leur coloration (Moissan) [30]. Il se trouve à l'état de siliciure et de carbosiliciure; il peut provenir soit de la chaux, soit du charbon. Accidentellement, on trouve quelquefois, à l'état de siliciure, du fer et du cuivre provenant soit du support d'électrode, soit des câbles amenant le courant [60-61].

Un assez grand nombre d'analyses de carbure ont été données [42, 60, 62 et 62 a].

Inconvénients des impuretés du carbure. — Les impuretés que nous venons de signaler sont de deux sortes : 1° celles qui, attaquables ou inattaquables par l'eau, donnent un produit qui reste dans le résidu; elles n'ont d'autre inconvénient que d'abaisser le rendement du carbure en acétylène; 2° celles qui, sous l'action de l'eau, donnent des gaz se dégageant en même temps que l'acétylène et pouvant, soit simplement diminuer son pouvoir éclairant, tel l'hydrogène; soit lui communiquer des propriétés nocives ou désagréables, tels l'hydrogène phosphoré, l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque. La formation des deux derniers peut d'ailleurs être complètement évitée en faisant usage d'appareils à chute de carbure dans l'eau [25].

Un grand nombre de procédés ont été proposés pour la purification de l'acétylène. Ils consistent à faire circuler le gaz au contact d'un sel métallique ou d'un corps oxydant dont la solution sert, le plus souvent, à imprégner un corps poreux : sciure de bois, pierre ponce, brique pilée, coke, kieselguhr, etc.

Les chlorures mercurique, cuprique, ferrique, soit seuls, soit additionnés d'acide ou de chlorures alcalins, ont été préconisés [63 à 65]. Comme produits oxydants, on a utilisé le brome [66], l'acide nitrique [65], l'acide chromique [67 à 69], les permanganates, le bioxyde de baryum (Jaubert), les hypochlorites [70]; ces derniers produits présentent l'inconvénient de donner du chlore, des produits organiques chlorés et du chlorure d'azote qui rend le mélange spontanément inflammable [71 à 74]; pour éviter cet inconvénient, on a proposé l'emploi d'un support de plombite de soude alcalin [75], de chromate de plomb [76], de chlorure de calcium et de chaux éteinte avec dessiccation ultérieure de la masse, de sulfate de soude (Bullier et Maquenne) [77], etc. Un grand nombre d'études ont été faites sur ces différents procédés [71 à 73, 78]. Bullier et Maquenne ont proposé la filtration, à travers une toile, pour arrêter la chaux entraînée

1898. — [61] Ahrens. Z. angew. Chem. 459-1900. — [62] Kugelgen. Z. Elektr. **7**-541-1901. — [62 a] Vogel. Handbuch für acetylen. 1904. — [63] Bergé et Reychler. B. Soc. Ch. (3)-**17**-218-1897. — [64] Frank. Z. angew. Chem. 1050-1898. — [65] Gœttig. Ber. Chem. Gesell. **32**-1879-1899. — [66] Willgerodt. Ber. Chem. Gesell. **28**-2107-1895. — [67] Ullmann. J. Gasbeleuchtung **42**-198-1899. — [68] Ullmann. J. Gasbeleuchtung **42**-316-1899. — [69] Ullmann et Goldberg. J. Gasbeleuchtung **42**-374-1899 — [70] Lunge et Cederkreutz. Z. angew. Chem. 651-1897. — [71] Ahrens. Z. angew. Chem. 777-1899. — [72] Caro. J. Gasbeleuchtung **42**-316-1899. — [73] Keppler. J. Gasbeleuchtung **42**-44-1899. — [74] Wolff. Z. angew. Chem. 919 et 953-1898. — [75] Pfeiffer. J. Gasbeleuchtung **42**-551-1899. — [76] Wolff Chem. Zeit. **22**-281-1898. — [77] Bullier et Maquenne. Brevet français n° 312.541-1901. — [77 a] Bullier et Maquenne. Brevet français n° 312.636-1901. — [78] Guilbert. Revue générale de

[A. BROCHET.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

mécaniquement lorsque l'on fait usage d'appareils à chute d'eau sur le carbure ([77 a]).

La question de l'épuration de l'acétylène est encore à l'étude, les résultats les plus contradictoires ayant été obtenus. Rossel et Landriset ([57]) ont proposé d'épurer le gaz au moment même de sa formation en faisant tomber le carbure dans l'eau contenant une certaine quantité d'hypochlorite. L'hypochlorite, pouvant être réduit à la quantité exactement nécessaire, la solution en sera très diluée et ne présentera pas les inconvénients précités. Le gaz acétylène brut et purifié a été l'objet d'un certain nombre d'analyses ([45, 48, 74, 79 à 81]).

Analyse. — L'analyse du carbure de calcium comporte deux points différents : 1° le dosage et l'analyse du gaz; 2° l'analyse du résidu.

Pour la première partie, comme d'ailleurs nous l'avons vu pour la production de l'acétylène, il est préférable de faire tomber le carbure dans l'eau, ainsi que l'a conseillé Moissan dès le début de l'emploi de l'éclairage à l'acétylène. On évite ainsi l'échauffement du mélange, ce qui peut amener une polymérisation de l'acétylène; de plus, on retient l'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré, de sorte que, seuls, l'hydrogène et l'hydrogène phosphoré se retrouvent dans l'acétylène. Ce dernier gaz étant soluble dans l'eau, il faut, pour une analyse exacte, employer soit de l'eau saturée d'acétylène, soit de l'eau tenant en dissolution du sucre (Moissan), ou du chlorure de sodium. Pour l'analyse courante, ces précautions ne sont pas nécessaires. Le carbure, chimiquement pur, fournit, au kilogramme, 348,9 litres d'acétylène à 0° et 760 mm.; le carbure commercial doit donner au moins 300 litres, ce qui correspond à une pureté de 89 pour 100. Pour le dosage des impuretés contenues dans le gaz, on le fait barboter dans un mélange oxydant : brome ([66]), hypochlorite ([70]), acide nitrique ([63]) et l'on dose l'acide phosphorique par le mélange magnésien, l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. L'hydrogène, lorsqu'il y en a, n'existe qu'en petite quantité; s'il était en proportion importante, le plus simple, pour une analyse pratique, serait de faire un essai photométrique.

Pour l'étude du résidu, Moissan ([60]) conseille de le reprendre successivement par l'eau sucrée, l'acide chlorhydrique au dixième et l'acide chlorhydrique concentré.

Un grand nombre de procédés et appareils pour le dosage de l'acétylène ont été proposés ([44, 57, 60, 62 a, 70, 82 à 87]). Nous n'avons pas à en parler dans cet ouvrage.

Industries accessoires. — Pour diminuer le prix de revient du carbure de calcium, on a proposé la fabrication simultanée de certains

l'acétylène **2**-214-1903. — ([79]) Gin. 4e Congrès Chim. appl. **3**-34-1900. — ([80]) Lundstrœm. Ber. Chem. Gesell. Stockholm 1899. — ([81]) Hempel et Kahl. Z. angew. Chem. 53-1898. — ([82]) Bamberger. Z. angew. Chem. 196-1898. — ([83]) Cederkreutz. Z. angew. Chem. 85-1901. — ([84]) Erdmann et von Unruh. J. prakt. Chem. **61**-233-1900. — ([85]) Fuchs et Schiff. Chem. Zeit. **21**-875-1897. — ([86]) Magnanini et Vannini. Gazzet. ch. ital. **30**-401-1900. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

produits, tels que le ferro-chrome ([88]), le ferro-silicium ([44 et 89]), le phosphore et le soufre. En principe, le carbure se faisant sans résidu doit être fabriqué seul; ce sera le procédé le plus économique. Si on le considère comme produit accessoire de la fabrication d'un produit de prix plus élevé, il renfermera, comme impuretés, les déchets des matières premières ajoutées et même le produit que l'on veut préparer, et sera, de ce fait, la plupart du temps inutilisable.

Dans un autre ordre d'idées, on a proposé de remplacer le carbure de calcium par celui de baryum, en raison de la valeur marchande de la baryte.

Applications. — La plus importante, jusqu'ici, est la préparation de l'acétylène en raison de son pouvoir éclairant quinze fois plus considérable que celui du gaz de houille. Les appareils producteurs se rapportent à deux types principaux : appareils à chute d'eau sur le carbure; appareils à chute du carbure dans l'eau. Le dispositif le plus simple consiste à avoir un récipient dans lequel on fait tomber en une fois la quantité de carbure nécessaire pour remplir le gazomètre aux deux tiers ou aux trois quarts. L'addition d'un peu d'hypochlorite à l'eau permet d'avoir directement l'acétylène sensiblement pur ([70]).

L'emploi de l'acétylène liquéfié ou comprimé a été rejeté en raison des dangers qu'il présente; ceux-ci peuvent être supprimés en remplissant les cylindres d'un béton à base de charbon de bois. L'acétylène se dissout dans un certain nombre de corps, et notamment dans l'acétone (30 volumes à 0° et 760^{mm} ([90])). Cette curieuse propriété a été utilisée pour l'emmagasinement de l'acétylène (Claude et Hess). L'acétylène dissous ne présente aucun danger. Pratiquement, un récipient de volume déterminé peut fournir, par kilogramme de pression, dix fois son volume d'acétylène.

On utilise l'acétylène pour le chauffage, et notamment la production de hautes températures (chalumeau à acétylène pour la soudure autogène du fer). On l'a proposé comme source de force motrice. Hubou ([91]), se basant sur des recherches antérieures de Moissan ([92]), a utilisé les propriétés endothermiques de l'acétylène pour provoquer sa décomposition après compression à 5 atmosphères. Il obtint ainsi le noir d'acétylène. Un mètre cube d'acétylène fournit un égal volume d'hydrogène et un kilogramme de noir.

L'emploi de l'acétylène pour la fabrication des produits chimiques ne peut entrer dans la pratique en raison du prix élevé de ce gaz (environ 80 francs les 100 kilogrammes), tout au moins pour la préparation de dérivés pour lesquels les constituants de l'acétylène forment la masse principale du produit à obtenir.

Le carbure lui-même fixe l'azote au rouge sombre pour donner, soit

([87]) Pope. J. Am. Chem. Soc. **18**-740-1896. — ([88]) Marx. Moniteur scientifique **47**-276. 1897. — ([89]) Pfleger Z. Elektr. **4**-13-1897. — ([90]) Claude et Hess. C. R. **124**-626-1897. — ([91]) Hubou. Bull. Soc. Ing. civils. **53**-680-1900. — ([92]) Moissan. An. Ch., Ph. (7)-**8**-289-

[*A. BROCHET.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

du cyanure, soit de la cyanamide. Ces réactions sont en voie d'étude et donneront naissance à des procédés industriels.

Dès le début de sa découverte, Moissan a signalé les propriétés réductrices du carbure vis-à-vis des chlorures, des sulfures et des oxydes métalliques.

Cette question a été reprise au point de vue des applications par Goldschmidt, Bullier, von Kugelgen, Neuman, etc. ([93] à [105]).

Suivant la nature du corps à réduire, le mélange est chauffé au four électrique, dans un four ordinaire, ou simplement allumé en un point au moyen d'une allumette-tison.

Enfin, le carbure de calcium a été proposé pour un grand nombre d'applications; mais, en dehors de l'éclairage, bien peu jusqu'à présent ont été sanctionnées par la pratique.

Production, consommation et prix. — Depuis la découverte du carbure de calcium, sa production a subi des variations considérables. Au début, le monde financier et industriel fut pris de la « fièvre du carbure » et des capitaux importants furent engagés dans cette fabrication. Il en résulta une surproduction considérable et un certain nombre d'usines durent chômer pendant un certain temps. Actuellement, dans quelques pays, les industriels se sont entendus pour régler cette production.

Les usines fabriquant actuellement le carbure sont les suivantes :

Allemagne : Neuhausen, Lechbruck, Lauffen. Angleterre : Foyers (Écosse). Argentine : Cordoba. Autriche : Matrei, Lend-Gastein, Iajce (Bosnie). Espagne : Berga, Vigo. États-Unis : Ontario, Sainte-Catherine, Sault-Sainte-Marie, Niagara. France : Arlod-Bellegarde (Ain), Bozel (Savoie), Castelet (Ariège), Crampagna (Ariège), Giffre (Haute-Savoie), Leveins-Vésubie (Alpes-Maritimes), Notre-Dame de Briançon (Savoie), Saint-Béron (Savoie), Saint-Michel-de-Maurienne (Savoie), Séchilienne (Isère). Italie : Foligno, Saint-Marcel, Terni. Suisse : Campel, Vernier, Hagneck, Thusis, Gourtenellen, Flume. Suède et Norvège : Alby, Hasslund, Mansboe, Nottoden, Sarpsborg.

La production et la consommation, en 1902, ont atteint environ 70 000 tonnes réparties comme suit :

	Production.	Consommation.
Allemagne et Suisse	13 000	13 000
Angleterre	600	2 200
Autriche	6 000	6 000
Belgique	Néant.	800
Espagne	3 500	3 500
États-Unis	15 000	13 500
France	12 500	11 000

1896. — ([93]) Bullier. C. R. **130**-1109-1900. — ([94]) Frœlich. Rev. gén. Chim. pure et appl. **4**-412-1901. — ([95]) Gelmuyden. C. R. **130**-1026-1900. — ([96]) Goldschmidt. Z. Elektr. **4**-494-1898. — ([97]) Von Kugelgen. Z. Elektr. **7**-541-557 et 573-1901. — ([98]) Von Kugelgen. Z. Elektr. **8**-781-1902. — ([99]) Moissan. B. Soc. Ch. (3)-**19**-871-1898. — ([100]) Neumann. Z. Elektr. **8**-772 et 939-1902. — ([101]) Neuman. Chem. Zeit. **24**-1013-1900. — ([102]) Tarugi. Gazzet. ch. ital. (1)-**29**-509-1900. — ([103]) Warren. Chem. N. **75**-2-1897.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

	Production.	Consommation.
Italie.	15 000	12 000
Suède et Norvège.	4 000	1 000
Russie.	Néant.	Insignifiante.
Europe (Pays non mentionnés). .	»	2 700
Amérique (sauf *États-Unis*). . . .	400	2 500
Australie et Colonies anglaises. .	»	1 500

Le prix du carbure qui, d'après certains industriels américains, devait descendre à 150 et même 75 francs la tonne, est toujours resté plus élevé.

Pour la France, le cours de la tonne, au 31 décembre de chaque année, a varié de la façon suivante :

1896. . . .	500 francs.	1900. . . .	260 francs.
1897. . . .	450 —	1901. . . .	260 —
1898. . . .	400 —	1902. . . .	310 —
1899. . . .	350 —	1903. . . .	320 —

Le prix du carbure est établi aux conditions suivantes : Carbure tout venant, pris par tonne, sur vagon, en gare de l'usine, facturé brut pour net, emballage perdu. Le carbure concassé ou granulé subit une majoration de 20 à 50 francs.

André Brochet,
Chef des travaux d'électrochimie
à l'École municipale de physique et de chimie industrielles
de Paris.

[A. BROCHET.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

INDUSTRIE DES PHOSPHATES

L'importance qu'a pris l'emploi des phosphates en agriculture a, dans ces dernières années, obligé l'industrie des engrais à ne négliger aucune des sources qui pût fournir économiquement de l'acide phosphorique. Cette industrie s'adresse aux phosphates minéraux, qu'elle extrait du sol, enrichit, sèche et transforme généralement en superphosphate; elle s'adresse aux os, aux résidus qu'abandonnent certaines industries qui travaillent les os, au noir animal et aux os fossiles; elle s'adresse enfin aux scories de déphosphoration.

I. — PHOSPHATES MINÉRAUX

Nous nous bornerons à parler des phosphates que nous exploitons en France et en Algérie (800 000 t. en 1901), ou que nous recevons en France, provenant de Belgique, des États-Unis et de Tunisie (189 000 t. en 1901) et nous ne dirons qu'un mot de ceux qui sont exploités et utilisés en dehors de la France.

1. **Description des différents phosphates.** — Les premiers gisements découverts en France ont été ceux des Ardennes (Grandpré, Imécourt, Saint-Juvin, Guincourt, Landres, etc.) et de la Meuse (Froidos, Laheycourt, Triancourt, les Islettes, etc.). Là, dans l'étage albien du terrain crétacé, se trouvent, au milieu de la gaize et du sable glauconien, des nodules ou rognons de couleur verdâtre, d'aspect mamelonné, d'une grosseur variant depuis celle d'un œuf de pigeon jusqu'à celle d'un œuf de poule. La composition chimique en est éminemment variable :

Phosphate de calcium.	35 à 50
Carbonate de calcium.	4 à 10
Oxyde de fer et alumine.	5 à 15
Sable.	28 à 40

L'exploitation de ces phosphates, qui a représenté jusqu'à 200 000 t. par an, diminue du fait de l'épuisement des gisements. Elle ne représente plus (1901) que 25 000 t. pour la Meuse et 7500 t. pour les Ardennes.

Les gisements de nodules, que l'on a rencontrés dans l'albien et le cénomanien du Pas-de-Calais (Boulonnais), sont aujourd'hui épuisés. Il en est de même de ceux de la Marne, du Cher et de l'Indre (phosphates du centre), de ceux de l'Ardèche et de l'Ain (Bellegarde). L'Yonne fournit encore 3000 t. (1901), la Côte-d'Or, 1800 t., la Haute-Garonne, 1000 t. et la Drôme 1600 t.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Les phosphates du Gard (Lirac et Tavel) qui se trouvent dans le néocomien du crétacé ne produisent plus aujourd'hui que 800 t.

Les phosphorites du Lot (Gajarc) se rencontrent dans les terrains oolithiques. Ces phosphates sont, en général, concrétionnés comme le calcaire. Ils sont riches et atteignent jusqu'à une teneur de 77 pour 100 de phosphate. Le gisement est épuisé et ne donne plus annuellement que 7 000 t. de phosphates de qualité inférieure.

Dans l'étage sénonien du terrain crétacé, on trouve des gisements qui renferment à la fois du sable phosphaté et de la craie phosphatée, c'est-à-dire du sable disséminé en quantités variables dans du carbonate de chaux. Le banc de craie sénonienne présente, en général, l'aspect irrégulier de poches plus ou moins larges et creuses, dans lesquelles le sable est venu s'accumuler. Le sable se montre souvent plus riche au fond des poches qu'à la partie supérieure. L'exploitation est celle de toutes les carrières; on enlève la terre végétale, on débarrasse les poches de leur sable et on enlève, si elle est suffisamment riche en phosphate, la craie sénonienne; celle-ci est traitée par des procédés qui seront décrits plus loin.

Ces gisements, qui ont commencé à être exploités en 1886, se trouvaient à Beauval, Puchevillers, Terramesnil, Auxy-le-Château, Haravesne (Somme), Orville (Pas-de-Calais), à Quiévy (Nord). La plupart de ces gisements sont épuisés; on travaille encore cependant à Beauval et à Orville. Les gisements de l'Aisne (Hargicourt, Bellicourt, Templeux, Etaves, Méricourt, Fresnoy, Marcheville, etc.) sont au contraire en pleine activité. Quand on a épuisé le sable, on attaque la craie, à la condition que celle-ci soit suffisamment phosphatée. Certains gisements, comme ceux d'Hallencourt (Somme), d'Hardivilliers (Oise), ne renferment pas de sable et ne sont exploités que pour la craie.

La production des départements, possédant des sables et de la craie, a été, en 1901, la suivante :

Somme	265,000 tonnes.
Pas-de-Calais	64,500 —
Oise	20,000 —
Aisne	133,000 —

La composition de ces phosphates fournit, d'après Lindet, les chiffres ci-dessous.

	Sable phosphaté (Somme.)			Craie phosphatée (Oise.)
	I.	II.	III.	
Phosphate de calcium	79,9	65,7	27,4	36,2
Carbonate de calcium	3,7	2,9	1,8	52,5
Silice	2,7	8,5	31,3	0,7
Alumine et oxyde de fer	4,1	10,2	15,1	4,2

Les phosphates de l'Algérie et de la Tunisie ont été découverts dans l'étage suessonien de l'Éocène par Thomas, de 1873 à 1885, étudiés ensuite par Levat. Ils se rencontrent dans la province de Constantine, à

(L. LINDET.)

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Tébessa et à Soukahras, et en Tunisie, sur la rive gauche de la Medjerda, au Kef, à Kairouan, à Gafsa, etc....

Ils se montrent, tantôt sous la forme de phosphates marneux en nodules, tantôt sous celle de roche calcaire friable ou dure, dont la couleur varie du gris au brun et même au noir.

L'exploitation des phosphates algériens (Constantine) a représenté, en 1901, 265 000 tonnes.

L'Algérie a importé en France 85 500 t., et la Tunisie 59 500 tonnes.

L'Amérique extrait de son sol de grandes quantités de phosphates; ce sont les apatites (phosphate cristallisé) du Canada, ce sont les nodules de la Caroline du Sud, ce sont les phosphorites de la Floride et de Ténessé; nous recevons en France (1901) 98 500 t. de ces produits.

La Belgique nous envoie d'assez grandes quantités (48 500 t.) de craie phosphatée, venant de Ciply, de Mesvin, etc.

Quant aux apatites du Nassau, aux apatites de Norvège, de Russie, aux nodules du pays de Galles, aux phosphates de l'Estramadure, ils ne nous parviennent pas en France.

2. **Enrichissement des phosphates.** — Certains phosphates sont enrichis artificiellement.

Les nodules sont débarrassés de leur gangue par un lavage; les sables restent en suspension dans l'eau un temps suffisant pour permettre leur élimination.

Les craies phosphatées présentent un excès de carbonate de calcium, qui absorberait, au moment de la fabrication du superphosphate, une quantité inutile d'acide sulfurique. Les sables phosphatés, quand ils renferment des quantités souvent exagérées d'argile, se prêtent également mal, ainsi qu'il sera dit plus bas, à la fabrication du superphosphate. C'est par lévigation que l'on enlève soit le carbonate de calcium, dans le cas des craies phosphatées, soit l'argile dans le cas des sables. Des craies renfermant 15 et 20 pour 100 de phosphate peuvent être enrichies jusqu'à 40-45 pour 100; des sables à 35 pour 100 de phosphate peuvent être remontés à 60 pour 100.

3. **Dessiccation des phosphates.** — Les phosphates, qui ont été traités ainsi par le lavage, sont desséchés, avant d'être livrés à la consommation; d'ailleurs les sables et les craies que l'on n'enrichit pas sont extraits du sol, encore humides à 20 pour 100 d'eau, et doivent également subir la dessiccation.

Cette dessiccation se fait quelquefois en étalant le phosphate sur des plaques de fonte ou de tôle, chauffées par un foyer direct. Mais aujourd'hui dans toutes les usines de la Somme, de l'Aisne, etc., on fait usage de fours rotatifs, et spécialement du four Ruelle (fig. 1).

Celui-ci est constitué par deux organes, le foyer F et le séchoir S. Le foyer envoie les flammes et les gaz chauds provenant de la combustion de la houille dans le séchoir. En outre, sur la voûte du foyer, sont disposés

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

des tubes en U renversé, où circule l'air qui s'échauffe et qui, poussé par un ventilateur, pénètre dans le séchoir en même temps que les flammes et les gaz chauds.

Le séchoir est formé de deux pièces, l'une cylindrique, l'autre cylindro-conique, en tôle, de 14 à 15 mètres de long, emboîtées l'une dans l'autre, solidaires, et capables de tourner autour de leur axe, d'un mouvement lent de 15 tours à la minute. L'appareil est porté sur des galets G et G′, et est commandé par une couronne dentée C, qui reçoit son mouvement de deux pignons dentés R, R′. A l'intérieur de chacune des pièces sont des rubans hélicoïdaux, destinés à guider la marchandise. Le phosphate entre du côté opposé au foyer, chemine vers celui-ci, rencontre de petites ouvertures qui le déversent dans le cylindre extérieur; là, il chemine en sens inverse, et sort du côté où il est entré. Des chambres de dépôt récoltent les produits légers entraînés par la ventilation.

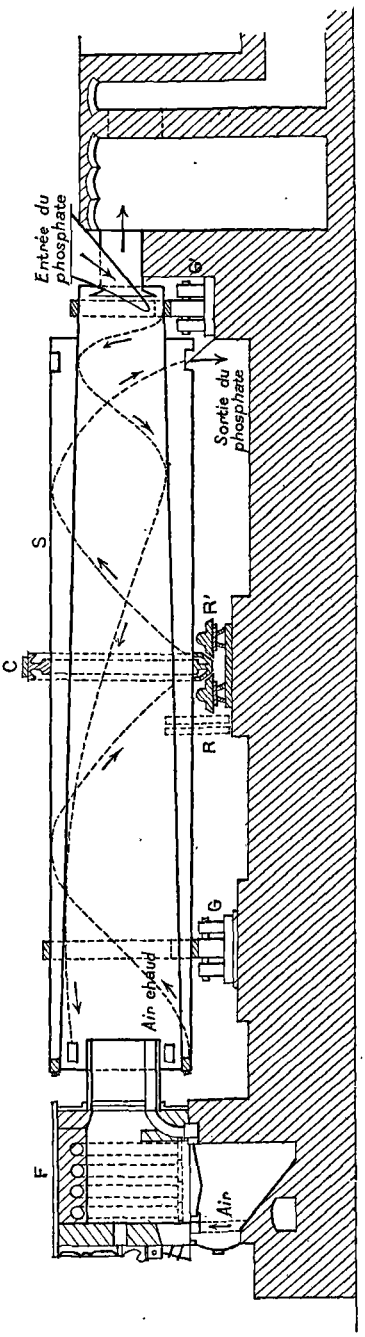


Fig. 1. — Four rotatif pour la dessiccation des phosphates (Système Ruelle).

4° **Fabrication des superphosphates.** — Les phosphates minéraux présentent, même quand ils sont finement moulus, une grande résistance aux agents du sol. Pour les rendre plus assimilables, on a eu l'idée de les attaquer au préalable par l'acide sulfurique, de les transformer en *superphosphates*.

a. — L'expérience industrielle a montré que l'on ne saurait obtenir un superphosphate à apparence sèche, qui puisse être ensaché et semé, si l'on traite le phosphate par une quantité d'acide sulfurique représentant trois molécules, pour une molécule de phosphate tribasique; en un mot, on se garde bien de

[L. LINDET.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

mettre tout l'acide phosphorique en liberté. Pour une molécule de phosphate tribasique, on n'ajoute que deux molécules d'acide sulfurique, de façon à former du phosphate acide de calcium, $(PO^4)^2CaH^4$, soluble dans l'eau ; en sorte que le superphosphate représente, au moment où il vient d'être fabriqué, du phosphate acide de calcium empâté dans du sulfate de calcium ; celui-ci s'hydrate, et, faisant prise, détermine la solidification du produit :

$$(PO^4)^2Ca^3 + 2(SO^4H^2) = (PO^4)^2CaH^4 + 2(SO^4Ca).$$

Mais ce n'est pas là la seule réaction qui ait lieu, et l'on constate que, souvent même après un temps très court, le superphosphate perd de sa solubilité, qu'il *rétrograde*.

Ce phénomène de la rétrogradation a été étudié d'une façon remarquable par Millot (*Ann. agronomiques*, 1875), qui a montré que ce phénomène est dû à la présence de l'oxyde de fer et de l'alumine. Les phosphates qui ne renferment pas ces oxydes métalliques, comme les apatites, comme certaines phosphorites, fournissent des superphosphates qui ne rétrogradent pas, et l'intensité de la rétrogradation dans les superphosphates fabriqués avec des nodules, par exemple, est proportionnelle à la quantité de fer et d'aluminium qui s'y trouve. La succession des réactions qui ont lieu est la suivante : le sesquioxyde de fer contenu dans le phosphate, à l'état libre, à l'état de phosphate ou de silicate, fournit du sulfate de sesquioxyde de fer, et celui-ci réagit sur le phosphate acide de calcium, en fournissant un phosphate acide de fer, insoluble dans l'eau, et du sulfate de calcium.

L'alumine produit la même réaction, mais avec moins d'intensité (Smétham, *Journ. of Chem. ind.*, 1895, p. 112) ; cette observation explique pourquoi les phosphates de la Floride, qui contiennent peu de fer, et une petite dose d'alumine, rétrogradent peu.

La rétrogradation a donc pour effet d'insolubiliser le phosphate acide de calcium. Mais ce phosphate de fer ou d'alumine, insoluble dans l'eau, est soluble dans les réactifs faibles, comme ceux que le superphosphate rencontre dans le sol, acide carbonique, acides des radicelles, etc. Aussi considère-t-on, en France, du moins depuis les travaux de Neubauer, de Frésenius, de Joulie, que ce phosphate rétrogradé possède une valeur sensiblement égale à celle du phosphate soluble dans l'eau. D'ailleurs, dans le sol riche en fer et alumine, ce dernier rétrograde en s'insolubilisant.

Le phosphate acide réagit de même, après la fabrication, sur le phosphate tribasique de calcium non attaqué par l'acide, comme il réagit dans le sol sur le calcaire, pour former du phosphate bicalcique, $(PO^4)^2Ca^2H^2$, insoluble dans l'eau, mais soluble encore dans les réactifs faibles.

Pour estimer la quantité de phosphate soluble dans les réactifs faibles, on utilise, en France, une solution de citrate d'ammoniaque, dont la concentration et dont l'emploi ont été réglementés par le conseil supérieur

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

des stations agronomiques (*Bulletin du Ministère de l'Agriculture*, mai 1897). En France, la presque totalité des superphosphates est achetée d'après la quantité d'acide phosphorique, soluble au citrate.

D'après Elschner (*Chem. Zeit.*, 1900, p. 252), la silice des silicates, mise en liberté par l'acide sulfurique, se dépose à l'état gélatineux sur le phosphate de fer et l'empêche de se dissoudre.

Une autre sorte de rétrogradation est à craindre quand on dessèche le superphosphate; les phosphates bibasiques de calcium, de fer, d'alumine, hydratés, se transforment aisément en pyrophosphates insolubles dans le citrate d'ammoniaque. Nos fabricants évitent ce grave inconvénient en desséchant le superphosphate progressivement, et en lui laissant une quantité d'eau, variable avec la proportion de sulfate de calcium formé, mais qui ne doit pas descendre au-dessous de 12 pour 100. Cette rétrogradation, pendant la dessiccation, est plus active avec les superphosphates ferrugineux.

b. — Le phosphate, employé à la fabrication, doit être moulu assez finement, pour pouvoir traverser un tamis n° 80; dans ces conditions, il présente à l'attaque le maximum de surface.

L'acide est choisi tel qu'il sort des chambres de plomb, marquant 52-53° B.; un acide plus concentré serait d'un prix plus élevé, empâterait et attaquerait moins facilement et moins complètement le phosphate.

On peut mesurer l'acide en volume, mais il est préférable de le peser pour avoir plus d'exactitude, et éviter les changements de volume par dilatation.

Les proportions relatives d'acide et de phosphate dépendent naturellement de la composition de celui-ci, puisque l'acide va saturer la chaux, non seulement du phosphate, mais également la chaux du fluorure, du carbonate, va saturer également, en partie du moins, les oxydes de fer et d'alumine, et mettre une portion de la silice en liberté. On admet qu'il convient d'ajouter pour chaque molécule de chaux, provenant du fluorure et du carbonate, une molécule d'acide sulfurique et de deux molécules à deux molécules et demie pour trois molécules de chaux combinée à l'acide phosphorique. (L'acide à 52-53° Baumé renferme 67 pour 100 de SO^3.)

On doit, en tout cas, faire un essai sur de faibles quantités avec des proportions voisines de celles que l'on a calculées et s'arrêter à l'échantillon où le dosage montre que le phosphate est attaqué au maximum. Ce maximum représente, suivant les phosphates employés, 90 à 95 d'acide phosphorique soluble au citrate pour 100 de l'acide phosphorique total. Cette proportion remonte de plusieurs degrés par un repos d'un mois ou par la dessiccation, et peut atteindre 96-97 pour 100.

Il faut compter pour 100 kilogrammes de phosphate, de 100 kilogrammes d'acide à 52° (sables phosphatés à 60 pour 100), à 116-117 kilogrammes (craies phosphatées à 40 pour 100).

c. — Dans un atelier où l'on fabrique le superphosphate, il faut distinguer :

[*L. LINDET.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

1° Le malaxeur (fig. 2) qui est un tambour en fonte, cylindrique, horizontal ou vertical, muni d'agitateurs à palettes;

2° Des chambres en maçonnerie desservies alternativement par le malaxeur, où le superphosphate liquide, au moment de sa fabrication, se solidifie peu à peu, du fait de l'hydratation que subit le sulfate de calcium;

3° Un système de ventilation qui aspire sur le malaxeur et sur les chambres les gaz délétères, l'acide fluorhydrique, le fluorure de silicium, etc. Ces gaz traversent une colonne remplie de coke ou cloisonnée de plateaux en bois, sur lesquels l'eau ruisselle. On peut également les

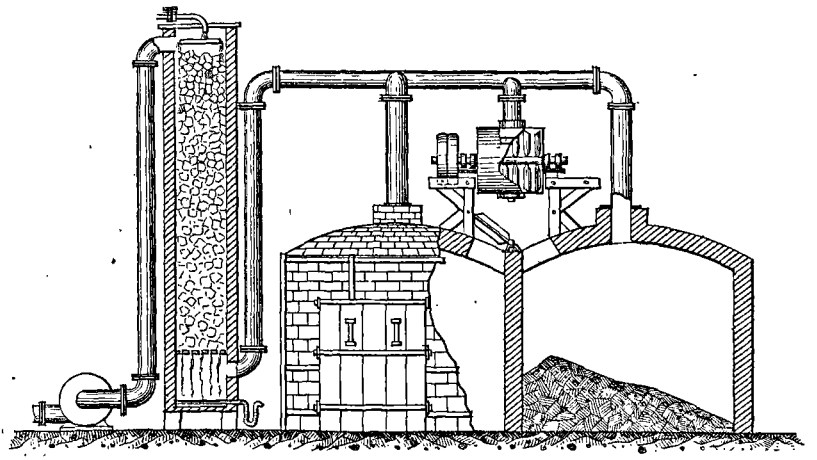


Fig. 2. — Fabrication du superphosphate.

obliger à traverser un brouillard, obtenu par la pulvérisation d'eau à haute pression (système Lioré, usine Linet, à Aubervilliers). L'acide fluorhydrique se dissout, le fluorure de silicium se décompose en silice gélatineuse et acide hydrofluosilicique.

Le travail, dans le malaxeur, est intermittent, c'est-à-dire que l'on introduit, à la fois, dans celui-ci, de 100 à 400 kilogrammes de phosphate moulu et la quantité équivalente d'acide sulfurique; on met les agitateurs en mouvement et, après quelques minutes, le mélange est devenu intime; on ouvre une bonde de fond, qui permet au superphosphate, encore liquide, de tomber dans la chambre de repos. Après six à douze heures, le superphosphate a fait prise; on attaque le tas à la pioche et à la pelle, et l'on porte celui-ci aux séchoirs.

Les séchoirs sont ou bien des étuves, munies d'étagères roulantes, dans lesquelles circulent les gaz chauds d'un foyer, du foyer d'un générateur par exemple, ou bien des fours semblables à certaines tourailles de brasserie (syst. Nobach et Fritsch, de Prague), munis comme elles d'une dizaine de plateaux. Les flammes circulent en zigzag, du plateau inférieur

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

au plateau supérieur. Ces plateaux sont formés par la juxtaposition horizontale de bandes de tôle de 50 centimètres environ de large ; ces bandes peuvent s'ouvrir à la façon des lames de persiennes, pour permettre au superphosphate de descendre de plateau en plateau et d'arriver peu à peu sur le plateau inférieur, c'est-à-dire le plus chaud. Le superphosphate répandu sur ce dernier plateau est évacué, grâce à la bascule automatique des lames de persiennes ; on le recouvre du superphosphate qui séchait sur le plateau immédiatement supérieur, et ainsi de suite, et quand le plateau le plus élevé est débarrassé à son tour, on étale, à sa surface, le produit qui sort des chambres de repos. La manœuvre des plateaux a lieu toutes les cinq minutes ; la dessiccation dure donc environ une heure. Le superphosphate perd, par la dessiccation, environ 15 pour 100 de son poids (eau et gaz).

On a proposé de fabriquer des superphosphates d'une richesse supérieure à celle que la pratique ordinaire permet d'atteindre, en préparant tout d'abord de l'acide phosphorique par l'action de l'acide sulfurique, puis en attaquant des phosphates naturels par l'acide phosphorique lui-même. Cette manière de faire ne s'est pas répandue.

II. — OS

La quantité d'os, fournie annuellement par l'abatage des animaux, peut être évaluée à 500 000 tonnes. Sur cette quantité, l'industrie en reçoit environ 100 000 à 110 000 tonnes, dont 90 000 servent à la fabrication des poudres d'os verts ou dégélatinés, 2000 à la fabrication du phosphore et le reste à la fabrication du noir animal, à la boutonnerie, à la tabletterie, etc.

1. Os verts et superphosphates d'os verts. — La fabrique reçoit en même temps que les os, des résidus de tabletterie et de boutonnerie. Tous ces produits sont broyés entre des cylindres puissants, armés de dents, et constituent la *poudre d'os verts*, qui offre la composition même de l'os :

Eau	5,8
Osséine	29,3
Matières grasses	3,3
Phosphate de calcium	44,8
Carbonate de calcium	9,9

Le superphosphate d'os verts se fabrique dans des malaxeurs analogues à ceux qui ont servi pour les phosphates minéraux ; mais la faible quantité de gaz délétères, qui se dégage, permet de ne pas opérer dans un appareil clos et d'éviter d'installer une ventilation spéciale. Quelquefois même, le phosphate est mélangé à l'acide, sur le sol, dans les conditions où les maçons fabriquent leur mortier.

Les superphosphates d'os ne rétrogradent pas, ainsi que Millot l'a montré ; ils ne contiennent ni fer, ni alumine.

[L. LINDET.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

2. **Os dégélatinés et superphosphates d'os dégélatinés.** — La fabrication de la colle qui consiste à dégraisser les os au moyen de toluène et à transformer par l'eau chaude sous pression, l'osséine en gélatine, à purifier le bouillon et à l'évaporer, laisse, entre les mains du fabricant, un résidu, plus pauvre naturellement en azote que l'os primitif, mais qui a, comme engrais, une valeur supérieure, en ce sens que l'os est devenu plus friable et plus poreux, plus assimilable, par conséquent par les agents du sol.

	OS DÉGÉLATINÉS
Eau	7,9
Osséine	9,4
Matières grasses	1,2
Phosphate de calcium	65,0
Carbonate de calcium	12,9

Ces os sont, ou bien broyés et constituent la *poudre d'os dégélatinés*, ou bien transformés en superphosphates.

Les superphosphates d'os ne peuvent être desséchés, à cause de la présence de la gélatine.

3. **Phosphate précipité.** — Quand l'industriel, au lieu de colle, veut fabriquer de la gélatine dite alimentaire, il dissout préalablement, par l'acide chlorhydrique, le phosphate et le carbonate de calcium des os. L'osséine, mise ainsi en liberté, est ensuite transformée en gélatine par la cuisson. Quant aux eaux acides, elles sont saturées par la chaux et fournissent le phosphate dit *précipité*. Celui-ci renferme de 36 à 42 pour 100 d'acide phosphorique, dont la plus grande partie est soluble au citrate, et représente, par conséquent, du phosphate bibasique.

4. **Résidus de noir animal.** — On trouve, dans le commerce, soit des résidus de *noir en grains*, c'est-à-dire des noirs qui, après avoir servi à plusieurs reprises à décolorer les sirops de raffinerie ou de glucoserie et avoir subi un certain nombre de revivifications successives, ne peuvent plus décolorer les produits qu'on leur présente; soit des résidus de *noir fin*, qui ont servi à clarifier, en présence du sang, les sirops de raffinerie; ceux-ci sont plus riches en azote que ceux-là et ont une valeur marchande supérieure.

	Résidus de noir en grains.	Résidus de noir fin.
Eau	5 à 10	20 à 30
Phosphate de calcium	65 à 75	55 à 65
Carbonate de calcium	15 à 16	12 à 15
Azote	traces.	1,5 à 2

5. **Os fossiles.** — Dans diverses régions de l'Europe et de l'Amérique, on rencontre des dépôts d'os dans des *cavernes* ou *brèches osseuses*, provenant d'animaux antédiluviens.

Ces brèches ont été exploitées en Angleterre, dans le comté de Suffolk,

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

en Amérique, le long de la chaîne des Andes. Ces produits renferment de 50 à 75 pour 100 de phosphate de chaux.

En France, on exploite depuis quelques années des gisements d'os fossiles à Gourberville (arrondissement de Valognes), à Brévands et à Saint-Clément (Calvados). Ces os sont recouverts d'une gangue siliceuse jaune rougeâtre; ils ont l'aspect de silex et rendent au choc un son clair.

III. — SCORIES DE DÉPHOSPHORATION

Certaines fontes renferment du phosphure de fer qui en diminue d'une façon très sensible la qualité et la valeur marchande. Thomas et Gilchrist ont eu l'idée de profiter de l'oxydation que l'on produit, au moment de la transformation de ces fontes en acier, pour oxyder le phosphore et le transformer en acide phosphorique. Les parois des cornues Bessemer sont alors garnies de briques en chaux ou en dolomie; on ajoute encore, pendant la fusion, de la chaux et même de l'oxyde de fer, de façon à économiser la chemise de briques. L'acide phosphorique se sature au fur et à mesure de sa production et donne naissance à des scories qui renferment à côté du fer et du manganèse, de la chaux, de la magnésie, de la silice, etc.

Acide phosphorique	7 à 20
Chaux	36 à 45
Magnésie	3 à 8
Oxyde de fer	12 à 22
Oxyde de manganèse	4 à 6
Alumine	1 à 12
Silice	6 à 8

Ces scories, quand elles sont peu siliceuses, se délitent à l'air; mais, en général, on est obligé de les concasser, puis de les pulvériser dans un *broyeur à boulets*.

L'acide phosphorique des scories est très soluble dans l'eau; on dit qu'il y existe à l'état de tétraphosphate.

Les scories réussissent spécialement dans les terrains acides, c'est-à-dire humiques, à l'encontre des superphosphates qui sont spécialement désignés pour les terrains calcaires.

On estime que la métallurgie française produit annuellement 250 000 tonnes de scories.

L. LINDET,
Professeur à l'Institut agronomique.

[L. LINDET.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

LES MORTIERS

On appelle *mortiers* des mélanges de poudres fines formant avec l'eau une pâte molle qui possède la propriété de durcir. On distingue les mortiers *aériens* (chaux grasse, argile) durcissant par le fait de la simple évaporation de l'eau; les mortiers *hydrauliques* (chaux hydraulique, ciment) durcissant par le fait de la combinaison de l'eau avec la poudre solide. Le plâtre est intermédiaire entre ces deux catégories. Il durcit bien par sa combinaison avec l'eau, mais ne peut cependant être employé qu'à l'air, à cause de sa trop grande solubilité.

Une étude sur la fabrication et l'emploi des mortiers, pour être un peu complète, demanderait au moins un volume. Il ne peut donc être question ici de traiter ce sujet dans son ensemble. Le côté scientifique de cette industrie sera seul abordé. Tous les phénomènes naturels, et les opérations industrielles aussi bien que tout autre phénomène, sont chacun sous la dépendance de certaines conditions antérieures, de certains facteurs élémentaires, dont la grandeur individuelle détermine celle du phénomène résultant. L'objet de la science est précisément d'analyser les phénomènes complexes, de façon à reconnaître les variables indépendantes dont ils sont fonction et ensuite de déterminer dans la mesure du possible la forme de ces fonctions. Dans la fabrication et l'emploi des liants hydrauliques des facteurs élémentaires multiples interviennent, des phénomènes calorifiques pendant la cuisson, des phénomènes mécaniques pendant le broyage, enfin des phénomènes chimiques nombreux pendant le durcissement et aussi pendant la décomposition succédant trop souvent à un premier durcissement. Pour faire une étude simplement scientifique des mortiers, il faudrait encore un grand nombre de pages. Obligé de se limiter, on restreindra cette étude sommaire au point de vue purement chimique en s'attachant surtout à mettre en évidence le rôle de la mécanique chimique, dont l'intervention se manifeste avec tant d'évidence dans toutes nos opérations industrielles et a exercé, dans ces dernières années, une si heureuse influence sur les progrès de la *science industrielle*.

LES MORTIERS AÉRIENS

La mise en œuvre et même le durcissement, des mortiers aériens, sont sous la dépendance d'une certaine propriété des pâtes, la *plasticité* :

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

propriété complexe consistant en ce que la pâte peut à la fois éprouver des déformations importantes, sans rupture, et exige un effort notable pour se déformer. On appelle pâte *normale*, celle qui nécessite le plus grand effort pour se déformer sans présenter encore de fentes pendant cette déformation.

La plasticité d'une pâte est d'autant plus grande que ses éléments solides sont plus fins et ont une forme plus lamellaire. C'est à la réunion de ces deux particularités que l'argile doit son extrême plasticité. La quantité d'eau nécessaire pour la confection de la pâte normale varie, du simple au double, suivant la finesse; voisine de 25 pour 100 dans le cas des ciments portlands, elle s'élève à 50 pour 100 avec les chaux moyennement hydrauliques. Pour l'argile, elle est voisine de 35 pour 100, mais varie considérablement avec la nature des corps solubles en présence. Une argile qui demandera 35 pour 100 d'eau distillée, n'en prendra que 20 pour 100 avec addition de carbonate de lithine et en exigera 50 pour 100 avec addition de chaux éteinte.

Le durcissement des mortiers aériens résulte de ce que pendant l'évaporation de l'eau, les tensions capillaires se développant à la surface de séparation du liquide, réuni dans les vides les plus étroits, et de l'air, logé dans les vides les plus larges, rapprochent ces grains les uns des autres et les amenant ainsi en contact, permettent aux forces d'adhérence de se manifester. Ces efforts dans des vides de 1/1000e de millimètre sont de l'ordre de grandeur d'une pression de 1 kilogr. par c^2.

Le *retrait* est, par suite, une circonstance corrélative du durcissement des mortiers aériens. Ce retrait présente de grands inconvénients. Il amène des fentes et tend à désagréger les masses de mortier en plusieurs fragments séparés les uns des autres, par suite sans solidité d'ensemble, malgré la dureté individuelle de chacun des fragments. On remédie à cet inconvénient en introduisant dans le mortier des matières *dégraissantes* (sable, paille hachée) qui s'opposent au développement de ces fentes. La présence de ces corps ne supprime pas le retrait, mais le localise d'une façon spéciale, l'oblige à se manifester sous forme de vides discontinus ne nuisant pas à la solidité de l'ensemble, pas plus que les bulles dans la pierre ponce ne lui enlèvent sa solidité.

L'argile se trouve dans la nature avec le degré de finesse voulu, la chaux grasse doit au contraire être fabriquée industriellement par la cuisson de roches calcaires compactes. La pulvérisation de la chaux cuite se fait simplement, par un procédé très curieux, dont le mécanisme n'a pas encore été complètement expliqué. Mouillée avec de l'eau, elle s'hydrate avec un grand dégagement de chaleur et en même temps tombe en poussière. Elle éprouve ce que l'on appelle le phénomène de l'*extinction*.

Extinction de la chaux. — Cette extinction est d'autant plus rapide et donne une poudre d'autant plus fine que la chaux a été cuite à une plus basse température et est plus pure. La chaux pure, cuite à

[*H. LE CHATELIER.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

1000°, s'éteint en moins d'une seconde ; la chaux fondue, au four électrique, met plusieurs jours à s'éteindre (Moissan). L'extinction est beaucoup plus rapide aux températures élevées. A 100°, toutes les variétés sont éteintes en moins de trois heures (1). La présence de certains sels dissous dans l'eau produit la même accélération. L'addition de 2 pour 100 de chlorure de calcium à l'eau de gâchage donne à froid, d'après Candlot, une rapidité d'extinction semblable à celle de l'eau bouillante.

Cette extinction est accompagnée d'une augmentation considérable du volume apparent, d'un foisonnement qui peut développer des pressions énormes quand on s'oppose en vase clos à sa libre expansion ; à tel point que l'on a pu songer à employer l'extinction de la chaux effectuée dans des trous de mine pour l'abatage de la houille. La première idée, pour expliquer ce phénomène, est de supposer que la combinaison de la chaux est accompagnée d'une augmentation de volume absolu. Mais il n'en est rien, le volume d'hydrate formé est inférieur à la somme des volumes de l'eau et de la chaux d'une quantité égale au tiers du volume de l'eau entrée en combinaison (2).

Le foisonnement résulte donc exclusivement de l'éloignement des particules solides, sous l'influence de forces se rattachant à la famille des tensions superficielles et se développant à la surface de séparation des grains de chaux anhydre et de l'hydrate déjà formé.

Si nous ne pouvons pas suivre, dans le détail, le mécanisme par lequel le phénomène chimique d'hydratation donne lieu à un développement de travail mécanique, nous savons calculer cependant quelle est la valeur maxima du travail qui peut être ainsi produit. La méthode est la même que pour le calcul du rendement maxima d'une machine à vapeur utilisant comme point de départ le phénomène chimique de combustion du charbon, ou encore du rendement d'une pile électrique.

Il n'y a pas à insister sur l'importance pratique de la production du travail par les phénomènes chimiques, mais un fait très remarquable est que cette possibilité de créer de la puissance en partant de phénomènes chimiques joue un rôle prépondérant dans les spéculations de la science pure. Elle est la base de toute la mécanique chimique.

DE LA PUISSANCE CHIMIQUE

L'observation immédiate des phénomènes naturels nous conduit à les classer en deux catégories opposées :

1° Les phénomènes *spontanés*, comme la chute des corps pesants, le refroidissement des corps chauds, la dissolution du zinc dans les acides ;

2° Les phénomènes *provoqués*, nécessitant pour leur développement la

(1) H. Le Chatelier. Extinction et silotage des chaux et ciments. B. Soc. Enc. Ind. Nat. (4)-10-52-62-1895.

(2) H. Le Chatelier. Des changements de volume qui accompagnent le durcissement des liants hydrauliques. B. Soc. Enc. Ind. Nat. (5)-5-54-57-1900.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

concomitance de quelque autre circonstance dont l'importance doit croître avec celle du phénomène provoqué, tels l'élévation d'un corps pesant, l'échauffement d'un corps froid, la décomposition du sulfate de zinc.

D'après ces exemples, la différence entre ces deux catégories de phénomènes ne dépend donc que du sens du changement envisagé. En outre, les circonstances indispensables, pour la production d'un phénomène provoqué, consistent précisément dans le développement d'un phénomène spontané. Pour décomposer le sulfate de zinc, il faudra que l'eau descende dans la turbine qui actionne la dynamo, ou que la chaleur passe de la chaudière au condenseur dans la machine à vapeur.

On remarquera encore, dans ces exemples, que tout système qui éprouve une transformation provoquée acquiert par là même, la propriété, qu'il ne possédait pas auparavant, de pouvoir se transformer spontanément. Le corps pesant, élevé en l'air, pourra retomber spontanément à son niveau primitif. Il y a donc eu échange de cette propriété de transformation spontanée entre deux systèmes de corps.

On appelle précisément *puissance motrice* (1), suivant une expression créée par Sadi Carnot, cette propriété qu'ont certains corps de pouvoir se transformer spontanément et de pouvoir, par le fait de leur transformation, transmettre cette propriété à d'autres corps qui ne la possédaient pas auparavant. On mesure, le plus souvent, cette puissance par la grandeur d'un changement semblable provoqué sur un corps donné choisi comme étalon, par le nombre de poids de 1 kilogramme élevés à 1 mètre de hauteur, ce que l'on appelle des *kilogrammètres*.

Pour utiliser cette notion de la puissance à l'établissement des lois fondamentales de la mécanique chimique, on procède exactement comme on l'a fait au début de l'établissement de la mécanique rationnelle. On part du principe de l'*impossibilité du mouvement perpétuel*, ou plus exactement de l'*impossibilité d'augmenter, par quelque opération que ce soit, la somme totale de puissance disponible dans l'univers*.

Il résulte immédiatement de ce principe que la quantité maxima de puissance que l'on peut transformer et transporter à un autre système de corps est nécessairement limitée. On peut ne pas tout recueillir, on peut laisser détruire une partie ou même la totalité de la puissance disponible dans une transformation donnée. Par exemple, quand on laisse l'eau d'un fleuve tomber par-dessus un barrage, sa puissance est détruite. Si au contraire, on l'emploie convenablement dans une turbine, on pourra emmagasiner cette puissance dans des accumulateurs hydrauliques ou électriques. Toutes ces transformations industrielles donnent lieu à des pertes que l'on arrive à réduire en perfectionnant les machines. Mais il y a une limite aux augmentations de rendement ainsi obtenues, et les machines infiniment parfaites devraient donner toutes le même rendement, sans quoi, d'après un raisonnement célèbre de Sadi Carnot et

(1) H. Le Chatelier. Les principes fondamentaux de l'énergétique et leur application aux phénomènes chimiques. J. Phys. (3)-3-289-352-1894.

[*H. LE CHATELIER.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

trop connu pour qu'il soit nécessaire de le reproduire ici, on arriverait à la réalisation du mouvement perpétuel, ce qui est la négation du principe fondamental admis.

Pour transformer ainsi la puissance sans rien en détruire la condition suffisante et nécessaire, sur laquelle l'attention a été pour la première fois appelée par Sadi Carnot, est que toutes les opérations mises en œuvre soient *réversibles*, autrement dit, *équilibrées*.

De l'équilibre chimique. — Un système quelconque mécanique, chimique, etc., est dit en équilibre quand, de lui-même, il ne tend pas à se transformer spontanément, mais peut le faire à volonté dans un sens ou dans l'autre sous l'influence d'une action extérieure infiniment petite. Les transformations équilibrées sont donc intermédiaires entre les transformations spontanées et les transformations provoquées. Le déplacement horizontal d'un corps pesant est un exemple d'une transformation équilibrée. Il existe, de même, en chimie, des réactions équilibrées semblables. Cette notion de l'équilibre chimique, entrevue dans des cas particuliers, par Berthollet, étudiée systématiquement par Berthelot dans le cas de l'éthérification, n'a été mise en complète lumière que par les travaux de H. Sainte-Claire Deville sous le nom de *dissociation*. A la température ordinaire, la décomposition de l'hydrate de chaux est une réaction provoquée, la combinaison de l'eau et de la chaux est une réaction spontanée. Au contraire, à la température de 450° et sous la pression de l'atmosphère, les deux réactions précédentes sont équilibrées. Elles ne se produisent pas spontanément, mais il suffit d'un changement infiniment petit de pression pour les provoquer dans un sens ou dans l'autre, suivant le sens du changement de pression. Réversibilité chimique, dissociation et équilibre chimique sont trois expressions synonymes.

Puissance disponible dans l'hydratation de la chaux. — Pour mesurer la quantité de travail maxima que la chaux peut développer pendant son hydratation, il suffira de réaliser cette hydratation par une succession d'opérations réversibles qui sont les suivantes :

1° Échauffement de la chaux et de l'eau à 450°;

2° Combinaison de ces deux corps à cette température;

3° Refroidissement de l'hydrate à la température ambiante.

On a tous les éléments pour faire ce calcul et l'on trouve ainsi que l'hydratation de 1 kg de chaux peut développer 200 000 kilogrammètres (5).

Loi de l'équilibre isochimique. — Le calcul, purement pratique, indiqué ici peut être indirectement utilisé pour établir une des lois les plus importantes de la mécanique chimique. Puisque la quantité maxima de puissance disponible dans une transformation est la même quel que soit le mode opératoire employé, pourvu que toutes les opérations soient réversibles, on aurait pu chauffer le mélange de chaux et d'eau à une

(5) H. Le Chatelier. La constitution chimique des produits hydrauliques. Rev. gén. des Sc. 5-33-45-1894.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

température et le comprimer à une pression différentes, pourvu que ces pression et température correspondent encore à un état d'équilibre, par exemple à la température de 300° sous la pression de 10 centimètres de mercure. En faisant le calcul de la puissance dans ces conditions, et en écrivant qu'elle est égale à celle de l'opération précédente, on aura établi une relation nécessaire entre les deux températures et les deux pressions correspondantes de dissociation de l'hydrate de chaux. Le même calcul peut être appliqué à tous les phénomènes chimiques et l'on trouve ainsi l'équation d'*isodissociation*, c'est-à-dire une relation entre les variations simultanées de pression et de température que l'on peut faire subir à un système en équilibre chimique sans altérer cet état d'équilibre, la composition du système étant restée invariable :

$$425 L\,dt/T + V\,dp = 0$$

dans laquelle L et V sont la chaleur latente et le changement de volume correspondant à la transformation chimique d'une même quantité du système considéré. Cette relation s'applique à tous les phénomènes chimiques très nombreux dans lesquels l'état du système est complètement déterminé quand on se donne la pression ou la température, par exemple dans la dissociation des composés binaires, eau, acide carbonique, dans la dissolution des sels, la décomposition des sels par l'eau et en général à tous les cas d'équilibre dits *univariants*.

Cuisson de la chaux. — La chaux se fabrique par la cuisson à température élevée de calcaires naturels. La température minima, nécessaire pour décomposer le calcaire, est voisine de 900°. Ce corps, comme l'hydrate de chaux, donne lieu à une décomposition limitée ou réversible dans des conditions convenables de pression et de température. Voici les pressions sous lesquelles s'arrête la décomposition de ce corps à différentes températures (6).

Température.	547°	610°	625°	740°	745°	810°	812°	865°
Pressions.	27mm	46mm	56mm	255mm	289mm	678mm	753mm	1353mm

La décomposition du carbonate de chaux croît donc avec la température. C'est d'ailleurs là un fait assez général pour que, pendant longtemps, on ait cru y voir une loi générale de la chimie. En réalité, cette règle n'est pas absolue. Il y a des corps dont la décomposition décroît par l'élévation de température. Tel est par exemple le cas de la dissociation de l'oxyde de carbone en charbon et acide carbonique qui est sensiblement nulle au-dessus de 1000°, celle de la dissociation de l'acétylène, corps très explosible à la température ordinaire, mais dont Berthelot a réalisé la synthèse à la température de l'arc électrique.

Dans ce cas encore, la loi exacte, qui rattache la variation de la décomposition d'un corps à la température, a été découverte en s'inspirant des principes de la mécanique chimique.

(6) H. Le Chatelier. Dissociation du carbonate de chaux. C. R. **102**-1243-1245-1886.

[*H. LE CHATELIER*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

LOI DE STABILITÉ DE L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE

Un corps est dit en équilibre stable quand, après avoir été déplacé infiniment peu de son état actuel, par l'action d'une cause étrangère, il revient à son état primitif par la suppression de cette cause étrangère. Tous les phénomènes d'équilibre chimique connus sont des cas d'équilibre stable. Soit de l'acide carbonique et de la chaux en présence de carbonate de chaux à la température de 812° sous une pression de 755 mm. de mercure. Le système est en équilibre. Si nous élevons momentanément la température, la décomposition va augmenter et la pression s'élèvera. Mais en ramenant la température à sa valeur primitive, on verra la pression baisser et reprendre également sa valeur primitive. Cette seconde transformation est spontanée, puisqu'elle se produit toute seule, tandis que la première était au contraire provoquée. Pour écrire qu'un système est à l'état d'équilibre stable, il suffit d'écrire que la quantité de puissance libérée quand il revient à son état d'équilibre est plus grande que *o*.

Or par un calcul identique à celui qui a été fait précédemment dans le cas de chaux, on voit que la quantité de puissance, ainsi mise en jeu, a pour expression[9] : $1/2(425\mathrm{L}\,dt/\mathrm{T} + \mathrm{V}\,dp)$.

Il suffit d'écrire qu'elle est positive. On doit remarquer que les quantités de chaleur et les changements de volumes sont mesurés dans le retour à l'état initial; ils sont donc de sens contraire à ceux qui se sont produits sous la première action de l'élévation de température et de pression. Si l'on veut conserver, à ces quantités, leur signe primitif il faut écrire que l'expression précédente est plus petite que *o*.

Par conséquent, toute réaction chimique, provoquée par une élévation de température correspond à une absorption de chaleur. C'est le cas de la décomposition du carbonate de chaux, de la combinaison de l'acétylène, etc. De même la solubilité des sels varie avec la température suivant le signe de la chaleur de dissolution. La solubilité de l'hydrate de chaux diminue tandis que celle du plus grand nombre des sels augmente. La solubilité du sulfate de chaux ne dégage, ni n'absorbe de chaleur à 35° et sa solubilité ne varie pas non plus à cette température.

De même toute réaction chimique, provoquée par une augmentation de pression, donne lieu à une réaction chimique avec diminution de volume. Cela est encore vrai, si une partie des corps dans un système complexe, supporte des pressions différentes des autres et que l'on fasse varier seulement celles-là. Soit par exemple de la glace au contact d'eau à son point de fusion, ou un sel au contact de sa solution concentrée. La compression isolée du corps solide détruit l'état d'équilibre et tend à produire la diminution du volume du corps solide, c'est-à-dire sa fusion

[9] H. Le Chatelier. Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques. An. des Mines (8)-13-157-382-1888.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ou sa dissolution. Étant devenu ainsi plus fusible ou plus soluble, il se dissoudra pour aller cristalliser en un point voisin où il échappe à toute compression (7).

C'est par ce mécanisme que se produit dans les glaciers, par le phénomène du regel, la soudure des cristaux de neige pour former les blocs de glace compacts. C'est par le même mécanisme que, les terrains sédimentaires de l'écorce terrestre, se sont soudés sous l'action prolongée de la pression. Enfin, pour revenir aux liants hydrauliques, c'est par ce procédé que les mortiers renfermant de petites quantités de corps expansifs, par exemple de chaux éteinte, mais en quantité beaucoup trop faible pour produire la rupture vive, arrivent peu à peu, quand ils sont maintenus humides, à se gonfler et se déformer comme des corps mous (8).

La variation de concentration, ou ce que l'on appelle encore l'*action de masse*, la variation de force électromotrice, produisent des effets semblables sur les systèmes en équilibre chimique. Toutes ces lois déduites des conditions de stabilité peuvent être résumées en un seul énoncé :

Toute modification apportée à l'un des facteurs de l'équilibre, les autres étant maintenus constants, produit un déplacement de l'équilibre dans un sens tel que cette transformation tende à provoquer une variation inverse du facteur considéré.

L'étude de la décomposition du carbonate de chaux, par la chaleur, a occupé une place considérable dans les progrès de la science. C'est à l'occasion de ses études sur ce corps que Debray a formulé la fameuse loi des tensions fixes de dissociation. La simplicité de cette loi a eu l'avantage, en frappant l'imagination des chimistes, d'appeler leur attention sur ces études encore nouvelles de mécanique chimique, mais en même temps, elle a considérablement retardé le progrès de la science en contribuant à généraliser l'opinion que toute la mécanique chimique se réduisait à cette notion un peu sommaire. On a torturé les résultats des expériences pour les faire cadrer avec une loi qui ne correspond en réalité qu'à un cas exceptionnel d'équilibre, celui de l'équilibre indifférent en mécanique.

Elle n'est qu'un cas particulier d'une loi beaucoup plus générale découverte par J.-W. Gibbs et connue sous le nom de *loi des phases*. Les conséquences capitales de cette loi, sans l'aide de laquelle il est impossible aujourd'hui d'étudier un problème un peu compliqué de chimie, ont été surtout développées par Bakhuis Roozeboom, aux Pays-Bas et par Bancroft aux États-Unis (12).

(7) H. Le Chatelier. Théorie du regel. C. R. **114**-62-64-1892.

(8) H. Le Chatelier. Mécanisme de la désagrégation des mortiers hydrauliques. C. R. **128**-661-663-1898.

(12) J. W. Gibbs. De l'équilibre des systèmes chimiques. (Traduction française par M. H. Le Chatelier.) Carré et Naud, édit.; H. Le Chatelier. La loi des phases. Rev. gén. des Sc. **10**-759-769-1899.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

LOI DES PHASES

Pour définir complètement l'état d'un système matériel il faut connaître les grandeurs suivantes :

1° Le nombre r des masses homogènes de natures différentes qui entrent dans sa composition, ce que Gibbs appelle le nombre des *phases* du système ;

2° La masse de chacun des *constituants*, corps différents simples ou composés, qui entrent dans la composition de chacune de ces phases, soit m le nombre de ces masses ;

3° La grandeur de chacune des p conditions physiques différentes auxquelles chacune des phases peut être soumise, telles que pression, température, état électrique, etc.

Cela fait en tout $(m + p)r$ conditions différentes.

Mais un fait d'observation général relatif aux phénomènes d'équilibre montre que la variation de la masse totale de corps homogènes n'altère pas l'état d'équilibre, tant au moins que les forces capillaires ne peuvent pas entrer en jeu d'une façon appréciable.

Il suffit donc pour définir l'état d'un système, en se limitant au point de vue purement chimique, de se donner non pas la masse absolue de chacun des constituants d'une phase, mais seulement leur rapport à l'une quelconque d'entre elles. Le nombre des conditions se rattachant à la composition chimique est donc pour chaque phase égal à $m - 1$ et non à m et le nombre total des conditions pour tout le système est de $(m - 1 + p)r$.

Tel est le nombre des conditions nécessaires pour définir l'état chimique d'un système dont toutes les parties seraient indépendantes les unes des autres et simplement juxtaposées. Dans le cas où les différentes phases sont en équilibre de pression, de température, et donnent lieu à des réactions équilibrées, il est bien évident que le nombre des conditions nécessaires se réduit.

En admettant que toutes les phases soient en équilibre de pression, de température, de saturation réciproque de leurs divers éléments et que, en outre, il se produise entre les divers constituants q réactions réversibles différentes, on trouve que le nombre N des conditions nécessaires pour définir l'état du système est : $N = m + p - q - r$.

Ce nombre N est ce que l'on appelle le degré de *variance* du système. Il donne le nombre des grandeurs contribuant à définir l'état du système que l'on peut faire varier simultanément et d'une façon arbitraire, sans qu'il en résulte aucune incompatibilité, sans que les phénomènes d'équilibre chimiques envisagés cessent d'être possibles.

En rapprochant dans l'étude de la mécanique chimique les systèmes qui possèdent un même degré de variance on introduit une clarté extrême. L'étude des cas simples, c'est-à-dire renfermant un petit nombre

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

de constituants différents, est un guide précieux pour aborder l'étude des cas complexes.

1er cas. — $N = 0$. *Systèmes invariants.* — On ne peut dans ce cas disposer librement d'aucune des conditions qui définissent l'état du système. Son état d'équilibre, avec le nombre des phases envisagées, ne peut subsister qu'à une seule température, une seule pression, et une seule composition de chacune des phases.

Soit d'abord le cas le plus simple de $m = 1$, c'est-à-dire celui d'un seul corps, l'eau par exemple. Il n'y a pas de réactions chimiques à envisager et $q = o$. Enfin supposons que les actions extérieures envisagées soient au nombre de 2, pression et température, on a $p = 2$. Pour avoir un système invariant, il faut donc que le nombre des phases $r = 3$. Ce seront par exemple la glace, l'eau liquide et la vapeur d'eau. La température est déterminée et égale à $+ 0^{\circ},0076$ et la pression de $4^{mm},6$ de mercure. Si l'on n'envisageait comme action physique extérieure que la température en fixant *a priori* la pression à une valeur fixe, 760 mm., on aurait seulement 2 phases, la glace et l'eau. La température étant de 0°.

Dans le cas de deux corps, soit $m = 2$, on aura $r = 4$, ces systèmes invariants sont les mélanges eutectiques à point de fusion minimum, le mélange réfrigérant de glace et sel à -21°, ou les points de transformation des sels au contact de leur dissolution, à 32° par exemple pour le sulfate de soude (17).

Ces exemples sont assez simples pour que l'expérience directe ait permis de les élucider avant la découverte de la loi des phases. Mais pour les cas de plus de deux corps, l'intervention de la loi des phases est indispensable. Soit, par exemple, le cas de la décomposition par l'eau du sulfoaluminate de chaux, corps qui joue un rôle très important dans la destruction des mortiers à la mer. On a en présence 4 constituants différents : H^2O, Al^2O^3, CaO, SO^4Ca. Pour un point invariant, il faut donc, en présence, six phases distinctes. Trois sont évidentes : la vapeur d'eau, la solution et le sulfoaluminate de chaux. Il faut encore 3 autres phases solides qui pourront être l'aluminate tricalcique, le sulfate de chaux et l'hydrate de chaux. Le point de transformation correspondant se trouve à la température de 48°. Sans la loi des phases, on n'aurait sans doute pas pensé à la nécessité de la présence de la chaux.

2e cas. — $N = 1$. — *Systèmes univariants.* — L'on peut disposer arbitrairement d'une des grandeurs qui définit l'état du système, par exemple de la température. Soit $m = 2$, par exemple un sel et de l'eau en présence. Dans ce cas $r = 3$ nécessairement. L'équilibre pourra subsister entre le sel, la solution et la vapeur à une infinité de températures différentes que nous pourrons choisir arbitrairement. Mais une fois cette température donnée, toutes les autres grandeurs du système seront entièrement déterminées, en particulier la composition de la phase

(17) H. Le Chatelier. Les alliages métalliques. Rev. gén. des Sc. 6-529-539-1895.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

liquide, c'est-à-dire la concentration de la dissolution saturée et la tension de vapeur de cette solution

C'est à ces systèmes univariants, et seulement à ces systèmes, que s'applique la loi des tensions fixes de Debray. Le carbonate de chaux donne en se décomposant 2 phases solides, chaux et carbonate non décomposé, plus l'acide carbonique formant la troisième phase. Au contraire, la dissociation du carbonate de baryte ne présente pas de tension fixe parce que le carbonate de baryte fusible dissout la baryte produite et l'on n'a en tout que 2 phases au lieu de 3. La même difficulté s'est présentée dans le cas de la décomposition des sels par l'eau [10].

La discussion serait la même pour les systèmes divariants, trivariants, etc.

Au nombre des conséquences intéressantes de cette loi, on peut signaler le fait que, dans une masse solide, préparée par fusion comme les alliages métalliques, les laitiers, les roches de l'écorce terrestre, le nombre des cristaux différents qui constituent les phases est égal au nombre des constituants. C'est ainsi que le granit, composé par les trois corps : SiO^2, Al^2O^3, K^2O renferme des cristaux de quartz, feldspath et mica.

LE PLATRE

Le plâtre se prépare par la cuisson de la pierre à plâtre ou gypse qui est du sulfate de chaux bihydraté. La pierre à plâtre est généralement impure et renferme de 2 à 10 pour 100 de son poids de calcaire marneux. La cuisson se fait à basse température, au-dessous de 150° et, généralement, la totalité de l'eau combinée au sulfate de chaux n'est pas expulsée. Voici, par exemple, la composition du plâtre à mouler qui représente la qualité supérieure de plâtre :

Calcaire marneux.	5
Eau.	6
Sulfate de chaux.	89

La cuisson du plâtre et son durcissement ont fait l'objet des premières recherches scientifiques de Lavoisier [13]. L'hydratation du plâtre en présence de l'eau liquide, assez facile à étudier, grâce à la grande solubilité de ce corps, a permis de préciser le mécanisme de la prise de tous les mortiers hydrauliques.

Des différents états du sulfate de chaux. — Le sulfate de chaux existe à trois états d'hydratation différents :

1° Le sulfate anhydre dont on connaît deux variétés : l'*anhydrite*, corps existant dans la nature et que l'on reproduit au laboratoire en chauffant vers 1000° une quelconque des variétés du sulfate de chaux. Ce corps est très lentement soluble dans l'eau et ne fait pas prise avec l'eau ;

[10] H. Le Chatelier. Décomposition des sels par l'eau. C. R. **100**-50-55-1885.
[13] Lavoisier. Œuvres complètes **3**-106-114.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

le *plâtre anhydre* soluble, obtenu en chauffant les hydrates du sulfate de chaux à une température inférieure à 500°. La déshydratation est déjà complète à partir de la température de 200°. Ce corps s'hydrate au contact de l'eau avec une extrême rapidité en faisant complètement prise. La rapidité de son durcissement est une cause de difficulté dans son emploi.

2° *Le sulfate à une demi-molécule d'eau.* — SO^4Ca, $0,5\,H^2O$. Ce corps constitue la majeure partie des incrustations des chaudières marines. On l'obtient cristallisé en longues aiguilles, en chauffant du gypse dans l'eau en tube scellé à la température de 150°. C'est lui qui constitue le plâtre à mouler. Au contact de l'eau, il fait prise plus lentement que le plâtre anhydre, en 15 minutes dans les conditions ordinaires d'emploi au lieu de 5 minutes.

3° *Le sel à 2 molécules d'eau ou gypse.* — SO^4Ca, $2H^2O$. Il se rencontre dans la nature et constitue la pierre à plâtre. Il se produit au laboratoire toutes les fois que l'on précipite le sulfate de chaux au contact d'une solution aqueuse, à une température inférieure à 100°.

A la suite des recherches de Debray sur l'efflorescence des sels dont il avait reconnu la tension fixe d'efflorescence, des études furent faites de différents côtés pour étendre les mêmes observations au sulfate de chaux. Les résultats de ces recherches restèrent pendant bien longtemps négatifs.

La première difficulté est résultée de ce que l'on se figurait que la loi des tensions fixes s'appliquait dans tous les cas et n'importe comment. En réalité, d'après la loi des phases, la tension ne peut être fixe que lorsque le gypse se trouve en présence d'un état inférieur d'hydratation bien déterminé. En présence de l'anhydrite, du plâtre anhydre ou du sulfate semihydraté la tension sera différente. Il était impossible d'aboutir tant qu'on n'a pas eu ce guide théorique indispensable.

La seconde difficulté provenait de la lenteur avec laquelle l'équilibre s'établissait. Van t'Hof (14) a tourné cette difficulté en faisant intervenir certaines actions de présence capables d'activer l'établissement de l'état d'équilibre, sans cependant modifier en rien son état final. Son artifice consistait à mouiller ces sels avec des solutions plus ou moins concentrées de chlorure de magnésium.

Le tableau ci-dessous donne à chaque température : 1° la tension de vapeur de l'eau pure à titre de comparaison ; 2° les tensions de vapeur du gypse au contact du sulfate semihydraté, du plâtre anhydre et de l'anhydrite.

		Gypse au contact.		
Température.	Eau pure.	Sel à $1/2\ H^2O$.	Plâtre.	Anhydrite.
—	—	—	—	—
20°	17,4	6,2	10,7	12,2
40°	54,9	26,3	34,0	45,4
60°	149,0	91,4	108,0	143,0
80°	355,0	272,0	314,0	»
100°	766,0	»	»	»

(14) Van t'Hof. Monatsb. preüss. Akad., 31 mai 1900 et 28 novembre 1901.

[H. LE CHATELIER.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Points invariants de transformation au contact de l'eau en vase clos.

107°	89°	66°

La tension de vapeur s'élève plus vite que celle de l'eau pure et arrive à la dépasser. A ce moment, l'hydrate ne peut plus exister même en présence de l'eau et il se décompose. La température à laquelle se produit ce phénomène, semblable à celui bien connu du sulfate de soude, correspond à un point invariant. Ces points sont indiqués dans la dernière ligne horizontale du tableau.

D'après ces chiffres, la décomposition du gypse, pour donner le sulfate bihydraté, se ferait sous la pression atmosphérique à la température de 102°. Ce devrait être la température normale de cuisson du plâtre. Elle est en fait de 125° à cause des retards à la déshydratation.

Prise du plâtre. — Le plâtre, mis au contact de l'eau, reprend en combinaison la quantité nécessaire pour régénérer le sel à deux molécules d'eau et en même temps il reprend une forme cristalline; il se présente sous forme de très longues et très fines aiguilles difficiles à reconnaître dans les conditions ordinaires du gâchage. Mais en employant de l'eau alcoolisée pour ralentir l'hydratation, les cristaux deviennent plus gros et facilement reconnaissables au microscope.

Cette cristallisation suppose une dissolution préalable, difficile à expliquer à première vue; le plâtre est en effet usuellement gâché avec la moitié de son poids d'eau, soit mille fois moins qu'il n'en faudrait pour sa dissolution totale. Du reste, si on le dissolvait totalement dans la quantité d'eau voulue, il n'y aurait plus ensuite aucune raison pour qu'il se sépare de sa dissolution.

Il y a bien dissolution, mais seulement temporaire, du sulfate de chaux dans la petite quantité d'eau qui sert à le gâcher. Le mécanisme de cette cristallisation, donnant en même temps l'explication du durcissement, se rattache à la différence de solubilité des différents hydrates d'un même sel.

La saturation d'une dissolution, c'est-à-dire la concentration de la phase liquide correspondant à un état d'équilibre, dépend de la nature de l'hydrate mis au contact de la solution. On ne peut pas plus parler de saturation d'une dissolution en faisant abstraction de la nature de la phase solide à son contact que l'on ne peut parler de la tension d'efflorescence d'un hydrate salin sans spécifier la nature du produit de la déshydratation plus ou moins complète de cet hydrate. Les expériences classiques de Loewel([15]), dont l'importance a été trop longtemps méconnue, ont mis ce fait en évidence d'une façon particulièrement nette.

A la température ordinaire le plâtre, c'est-à-dire le semi-hydrate, est d'après les recherches de Marignac([16]) cinq fois plus soluble que le

([15]) Lœwel. Solubilité du sulfate de soude. An. Ph. Ch. **3**-49-1857; H. Le Chatelier. Recherches sur la dissolution. An. des Mines (9)-**11**-131-242-1897.

([16]) Marignac. Solubilité du sulfate de chaux. An. Ph. Ch. (5)-**1**-274-282-1874.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

gypse. La solution saturée est donc sursaturée par rapport à celle du sulfate ordinaire à 2 molécules d'eau. Cette solution sursaturée, qui se forme dès les premiers moments du gâchage du plâtre, se conserve dans cet état pendant un certain temps et les premiers cristaux du sulfate bihydraté ne se forment que très lentement. Mais, dès qu'il existe un nombre suffisant de germes semblables, la désursaturation marche très rapidement et la solution, simplement saturée du bihydrate, devient de nouveau apte à dissoudre de nouvelles quantités de plâtre déshydraté. Celui qui est ainsi dissous recristallise à son tour et ainsi de suite de proche en proche. Si bien que, pendant la durée relativement courte du durcissement complet, la totalité du sulfate de chaux a pu passer momentanément en dissolution.

On conçoit comment cette cristallisation, en permettant aux cristaux de s'accoler les uns sur les autres par de larges faces et de prendre ainsi une grande adhérence, donne une résistance bien plus élevée que ne le fait la simple dessiccation des mortiers aériens.

CIMENTS ET CHAUX HYDRAULIQUES

Classification. — Les liants hydrauliques comprennent trois groupes : ciments, chaux, pouzzolanes.

Les *ciments* s'obtiennent par la cuisson de mélanges homogènes naturels ou artificiels de calcaire avec des matières siliceuses et alumineuses, dans des conditions de température telles que la totalité de la chaux entre en combinaison avec l'alumine et la silice. Le produit cuit est broyé par des procédés mécaniques pour en faire une poudre d'un degré de finesse convenable, laissant par exemple un résidu inférieur à 25 pour 100 sur le tamis de 4900 mailles au centimètre carré.

Les *chaux hydrauliques* sont obtenues par la cuisson de matières semblables dans des conditions un peu différentes de composition et de température, de façon qu'une partie importante de la chaux reste non combinée. La pulvérisation s'obtient sans l'intervention d'aucun procédé mécanique, par l'extinction de cette chaux libre. Il en résulte une économie notable dans la fabrication, mais aussi la quantité des éléments actifs est moindre et par suite aussi le durcissement final.

Les *pouzzolanes* n'ont à elles seules aucune propriété hydraulique, elles en acquièrent seulement par leur mélange avec la chaux grasse, qui seule ne durcit pas davantage sous l'eau. Leur provenance est très variable. Les plus anciennement connues sont des cendres ou des roches d'origine volcanique, les pouzzolanes d'Italie et le trass de Hollande. L'argile cuite à basse température était employée par les Romains et a continué à l'être pendant tout le moyen âge sous le nom de ciment de tuileau. Enfin les laitiers de haut fourneau, trempés dans l'eau, pour

[*H. LE CHATELIER.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

leur conserver l'état vitreux, sont employés depuis quelques années sur une très large échelle en France et en Allemagne. Ils entrent dans la composition de ce que l'on appelle improprement le ciment de laitier.

La fabrication des mortiers de pouzzolanes se réduit à leur broyage et à leur mélange avec la chaux. Mais il y a des écarts considérables entre les finesses de broyage et l'intimité de mélanges usités. Les pouzzolanes d'Italie, employées sans aucun broyage, ne sont mêlées qu'à la main au moment de l'emploi sur les chantiers. Tandis que la confection de ciments de laitiers s'effectue avec des appareils mécaniques puissants et une dépense considérable de force motrice.

Voici, à titre d'exemple, la composition de quelques-uns de ces liants hydrauliques :

	Ciment Portland de Boulogne.	Chaux hydraulique du Teil.	Ciment de laitier de Denjeux.
	—	—	—
Silice.	22	22	24
Alumine et fer. . . .	10	2,5	15
Chaux et magnésie. . .	65	64	53
Matières volatiles. . .	3	11,5	7

Ces différents liants hydrauliques ont été, au début de leur fabrication, absolument distincts, mais au fur et à mesure du développement de l'industrie les lignes de démarcation tendent à s'atténuer et bientôt ils ne formeront plus qu'une série absolument continue, comme aujourd'hui la fonte, l'acier et le fer entre lesquels il n'y a plus aucune séparation possible.

Fabrication des chaux et ciments. — 1° **Matières premières.** — Les matières premières employées sont le calcaire pur, l'argile plastique et les calcaires marneux.

Le calcaire pur ou carbonate de chaux $CaCO^3$ est généralement pris sous forme de craie plus facile à désagréger en vue des mélanges ultérieurs.

L'argile plastique, employée dans les environs de Paris, est essentiellement constituée par un silicate d'alumine $2SiO^2\ Al^2O^3\ 2H^2O$, mêlé à des proportions variables de mica blanc et de sable quartzeux très fins.

Le plus souvent, on emploie les calcaires marneux, beaucoup plus abondants en général que les calcaires purs et les argiles plastiques. Ils sont constitués par des mélanges de carbonate de chaux avec des silicates variés que l'on désigne souvent improprement sous le nom d'argile, bien qu'ils n'aient, en aucun cas, la composition de cette dernière. Voici l'analyse de quelques résidus, insolubles dans les acides faibles, des calcaires marneux. Ils ont été choisis de façon à montrer l'extrême variété de leur composition[18].

[18] H. Le Chatelier. Sur la constitution des calcaires marneux. C. R. **118**-262-264-1894 ; G. Vogt. Sur la composition des argiles. B. Soc. Enc. Ind. Nat. (5)-**2**-655-658-1897.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

	Senonches.	Argenteuil.	Brantigny.	Congo.
Silice.	65,3	52,4	53,4	71,0
Alumine et fer. . . .	19,7	20,4	28,9	0,8
Chaux et magnésie. . .	5,1	6,7	2,2	33,2
Alcalis.	0,0	1,9	4,6	0,0
Eau.	15,9	18,6	11,0	5,0

Ces calcaires marneux peuvent dans certains cas, quand leur composition est convenable, être employés directement, sans aucun mélange. C'est ce qui a toujours lieu pour la fabrication des chaux hydrauliques et quelquefois pour celle des ciments. Les ciments de Grenoble sont obtenus par la cuisson d'un calcaire marneux qui se présente sous forme d'un banc de deux mètres d'épaisseur et d'une régularité absolue de composition sur des kilomètres de longueur. Mais c'est là un gisement exceptionnel.

En général, pour la fabrication des ciments de première qualité, désignés sous le nom de ciments artificiels à prise lente, on effectue des mélanges de façon à avoir une pâte de composition invariable, celle-ci doit, à l'état sec, renfermer avant cuisson de 20 à 22 pour 100 de son poids de résidu insoluble dans les acides. Mais ce rapport ne doit pas être considéré comme absolu, il varie avec les proportions relatives de silice et d'alumine. Ces mélanges se font généralement par voie humide dans le nord de la France et en Angleterre où l'on emploie des calcaires crayeux faciles à délayer dans l'eau. Dans le midi de la France et en Allemagne, où l'on emploie des calcaires plus durs, on est obligé de les broyer sous des meules et alors on les mélange à sec.

2° **Cuisson des chaux et ciments.** — La cuisson normale des chaux et ciments se fait à une température voisine de celle de fusion de l'acier, soit entre 1500° et 1600°. Pour certains ciments naturels à prise rapide, ceux de Vassy par exemple, la cuisson se fait exceptionnellement à une température beaucoup plus basse, voisine de 1000°.

La cuisson peut se faire dans des fours coulants, ce sont les plus économiques comme dépense de combustible. La consommation en est de de 150 à 200 kilogs par tonne de produits cuits. Mais ils sont difficiles à conduire à cause des collages qui se produisent contre les parois des fours.

La cuisson se fait aujourd'hui aux États-Unis exclusivement dans les fours tournants, grands cylindres en tôle de 20 à 30 mètres de long garnis intérieurement d'un revêtement réfractaire. Ils tournent d'une façon continue autour de leur axe de figure qui est légèrement incliné sur l'horizontale de façon à permettre la circulation de la matière. Ce sont les fours qui dépensent le plus de combustible, le double des fours coulants; ils ont, par contre, l'avantage de supprimer toute espèce de main-d'œuvre de cuisson.

3° **Pulvérisation.** — Lorsque la matière est cuite, il faut la réduire en poudre assez fine pour traverser à peu près en totalité le tamis de

[*H. LE CHATELIER.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

900 mailles au centimètre carré. Pour les ciments cette pulvérisation se fait exclusivement au moyen d'appareils mécaniques. Pendant longtemps, on s'est servi de meules semblables à celles employées dans la fabrication de la farine. Aujourd'hui les types d'appareils se sont multipliés à l'infini. On peut les classer en deux catégories : les broyeurs métalliques à grande vitesse dans lesquels l'écrasement est obtenu par la pression de boulets ou de galets appliqués sur une paroi métallique par la force centrifuge résultant de la rotation. Un dispositif intérieur permet d'enlever, au fur et à mesure de leur production, les matières suffisamment fines pour qu'elles ne forment pas un matelas s'opposant au broyage des plus gros grains. Ces appareils exigent la moindre dépense de force, mais ils ont le grave défaut de nécessiter un entretien fréquent et coûteux. Le second type est celui de broyeurs à marche lente dans lesquels l'écrasement s'obtient au milieu d'une grande masse de petits galets de silex agissant par leur pesanteur. Ces appareils ne demandent guère d'autre entretien que le renouvellement des galets de silex au fur et à mesure de leur usure. Ils dépensent plus de force motrice que les premiers.

La pulvérisation de la chaux hydraulique se fait par extinction comme pour la chaux grasse. On l'arrose avec 10 pour 100 environ de son poids d'eau et l'on en fait des tas épais que l'on abandonne à eux-mêmes pendant une quinzaine de jours. La température s'élève à l'intérieur de la masse jusqu'à 200°; cet échauffement est indispensable à la bonne réussite de l'opération.

La différence des procédés de pulvérisation semble donc établir, entre les chaux et les ciments, une démarcation absolue. En fait, il n'en est rien. Les ciments renferment toujours de petites quantités de chaux libre qu'il faut éteindre et cela se fait par des procédés variés, se rapprochant plus ou moins de ceux suivis pour l'extinction des chaux hydrauliques. Inversement, dans les chaux, il reste toujours des parties qui ne se pulvérisent pas complètement et on doit les faire passer sous des meules ou dans des appareils broyeurs identiques à ceux qui servent pour le ciment. Actuellement, la seule différence entre les chaux et les ciments est donc une affaire de proportions. Dans les ciments, on broie une grande quantité de matière et on en éteint très peu, tandis que dans les chaux les proportions sont renversées.

Composés chimiques des mortiers hydrauliques. — Les composés essentiels des liants hydrauliques sont les silicates et les aluminates de chaux[19].

Silicate de chaux. — Il existe trois silicates de chaux anhydres, mono, bi et tricalcique. On peut préparer les deux premiers par fusion dans des fourneaux chauffés au charbon, mais le troisième ne peut être fondu qu'au chalumeau oxhydrique.

[19] H. Le Chatelier. Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques. An. des Mines (8)-1-345-465-1881.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le silicate SiO^2CaO ou *Wollastonite* se trouve dans les roches du Vésuve. C'est un corps inaltérable à l'eau et qui ne joue par suite aucun rôle dans les ciments. On ne l'y rencontre d'ailleurs que d'une façon tout à fait exceptionnelle; il résulte de la fusion au contact du ciment des briques siliceuses employées dans certains fours.

Le silicate bicalcique $SiO^2 2CaO$, ne possède pas de propriétés plus hydrauliques que le précédent. Il est caractérisé par la propriété très spéciale de tomber en poussière au refroidissement par le fait d'une transformation allotropique. Le sulfate double de cuivre et de potasse donne un exemple semblable et aussi net de cette pulvérisation spontanée. Ce silicate se rencontre très fréquemment dans la fabrication des ciments toutes les fois que la proportion de chaux n'est pas suffisante et que cependant la cuisson a été faite à température élevée. Il se trouve dans ce qu'on appelle les *poussières lourdes de four*. Ces poussières durcissent cependant un peu, parce que, outre le silicate dicalcique, elles renferment toujours une certaine quantité d'éléments actifs.

Le *silicate tricalcique* $SiO^2 3CaO$ est l'élément actif par excellence de tous les ciments et de toutes les chaux hydrauliques. Il ne fond pas à la température de cuisson du ciment et ne peut se produire que grâce à la présence d'aluminates et silico-aluminates de chaux beaucoup plus fusibles qui lui servent de dissolvant. Ce corps, au contact de l'eau, ne s'hydrate pas simplement par addition d'eau comme le fait le plâtre, mais il se dédouble en donnant un silicate monocalcique hydraté et de l'hydrate de chaux qui, dans ce cas, ne se présente plus sous forme d'une poussière impalpable, comme la chaux éteinte, mais cristallise en grandes lamelles hexagonales. On peut représenter la réaction par l'équation chimique suivante :

$$SiO^3 3CaO + Aq = SiO^2 CaO 2{,}5H^2O + 2CaO H^2O.$$

Ce même mode de dédoublement s'observe également avec le silicate dibarytique et est, dans ce cas, beaucoup plus facile à suivre, parce qu'en raison de la plus grande solubilité du silicate de baryte, il donne naissance à des cristaux suffisamment volumineux pour permettre de caractériser ce sel par ses propriétés cristallographiques. Le silicate monocalcique hydraté est, au contraire, en cristaux tellement fins que les plus forts grossissements du microscope ne suffisent pas pour permettre de les discerner. Quand on le prépare par précipitation de la silice colloïdale par l'eau de chaux, il se présente sous forme de flocons tellement légers que, après repos complet, un gramme de précipité occupe encore 1/2 litre.

Lavé en présence d'un excès d'eau, ce corps se décompose en cédant à l'eau, de la chaux et une petite quantité de silice. Quand la décomposition s'arrête, la proportion de chaux contenue dans la dissolution est de $0^{gr},025$ par litre. En présence de solutions de plus en plus concentrées de chaux, il fixe, comme le font les corps poreux, des quantités crois-

[*H. LE CHATELIER.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

santes de chaux, de façon que sa composition, en présence de l'eau de chaux saturée, arrive à être représentée par la formule :

$$SiO^2 1{,}7\,CaO\,3{,}2\,H^2O.$$

Pour des concentrations inférieures à celle de l'eau de chaux saturée, il prend toutes les compositions comprises entre 1 et 1,7 équivalents de chaux pour 1 équivalent de silice.

Aluminates de chaux. — Ces sels, qui existent toujours dans les ciments, jouent un rôle important dans la partie initiale de leur durcissement en contribuant à l'accélérer, mais ils ne jouent qu'un rôle tout à fait secondaire dans le durcissement final. Il existe, comme pour les silicates, trois aluminates, mono, di et tricalcique. Au contact de l'eau, ils s'hydratent simplement par addition d'eau, sans se dédoubler comme le silicate.

Les deux seuls aluminates que l'on rencontre dans les ciments sont l'aluminate bicalcique donnant l'hydrate $Al^2O^5\,2CaO\,6H^2O$ et l'aluminate tricalcique donnant l'hydrate $Al^2O^5\,3CaO\,12H^2O$.

Ce sel, en présence de l'eau, abandonne de la chaux jusqu'à ce que la concentration de la dissolution atteigne $0^{gr},22$ par litre.

L'aluminate tricalcique forme, avec différents sels de chaux, des sels doubles dont quelques-uns jouent un rôle très important dans la tenue des mortiers à la mer.

Avec le chlorure de calcium, il donne, d'après G. Friedel [21], le chloroaluminate de chaux hydraté $Al^2O^5\,3CaO\,2CaCl^2\,6H^2O\,4H^2O$ qui n'est stable qu'en présence des solutions concentrées de chlorure de calcium. Ce sel est assez soluble pour que, d'après Candlot, une dissolution à 300 grammes de $CaCl^2$ par litre puisse dissoudre momentanément jusqu'à 25 grammes d'alumine par litre. Cette dissolution, étendue d'eau, laisse de suite déposer de l'aluminate hydraté. En gâchant le ciment Portland avec des solutions concentrées de chlorure de calcium, on augmente considérablement la rapidité de son durcissement et dans une certaine mesure sa dureté finale. Cette propriété a reçu quelques applications.

Le sulfate de chaux donne naissance avec le même aluminate à un sulfo-aluminate de chaux découvert par Candlot [2]. Son importance est bien plus grande encore et particulièrement néfaste, car sa formation est une cause de décomposition rapide des ciments employés à la mer ou au contact des eaux séléniteuses. Sa formule est

$$Al^2O^5\,3CaO\,3(CaO\,SO^3)\,30\,H^2O.$$

La cristallisation de ce sel occasionne un gonflement analogue à celui produit par l'extinction de la chaux vive, quoique cependant d'une importance beaucoup moindre. Mais en raison de la grande insolubilité

[21] G. Friedel. Chloroaluminate de chaux. B. Soc. Min. **20**-122-156-1897.

[2] Candlot. Rôle du chlorure de calcium et du sulfate de chaux dans la prise et le durcissement des mortiers. B. Soc. Enc. Ind. Nat. (4)-**5**-682-716-1890.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

de ce corps, les tensions produites ne s'annulent pas spontanément, comme celles de la chaux, et, à la longue, le mortier cède suivant le mécanisme indiqué plus haut.

Ferrites de chaux. — Le sesquioxyde de fer donne, avec la chaux, des composés analogues à ceux de l'alumine. Cependant, par fusion directe des éléments, on obtient seulement le ferrite dicalcique. Les deux autres peu fusibles, n'ont pas encore été préparés bien que leur existence ne puisse faire de doute. La difficulté de leur préparation provient de ce que le sesquioxyde de fer se décompose par l'action seule de la chaleur en donnant de l'oxyde magnétique.

On connaît un composé du ferrite monocalcique avec le chlorure de calcium $Fe^2O^5CaO\,CaCl^2$.

Par voie humide, on obtient le ferrite tricalcique, corps blanc se décomposant au contact de l'eau jusqu'à ce que la teneur en chaux de la dissolution soit de 0,6 grammes par litre. L'acide carbonique le décompose encore plus rapidement en donnant du sesquioxyde de fer brun. C'est à cette réaction qu'est due la coloration superficielle brune que prennent à l'air certains ciments à prise rapide.

La formule de ces différents composés permet de calculer la proportion maxima de chaux que l'on peut introduire dans un ciment sans qu'il reste de chaux non combinée. La silice, l'alumine et le fer peuvent prendre au maximum trois équivalents de chaux chacun ; la formule limite théorique est donc donnée par la relation $CaO : (SiO^2 + Al^2O^3) < 3$.

Il est sous-entendu que la magnésie est ajoutée à la chaux et l'oxyde de fer à l'alumine. Les expériences de laboratoire ont bien confirmé cette formule. Mais dans la fabrication industrielle, il est préférable, en raison de l'imperfection inévitable des mélanges, de se tenir un peu au-dessous de ce dosage en chaux et de ne compter que deux équivalents de chaux par équivalent d'alumine. Souvent même on descend beaucoup au-dessous ([19]).

Pratiquement, les ciments artificiels à prise lente de bonne qualité sont compris entre les deux formules :

$$SiO^2\,3CaO + x(Al^2O^5\,2CaO), \quad \text{et} \quad SiO^2\,3CaO + x(Al^2O^5).$$

On peut en partant de ces formules, avec des matières premières quelconques, mais de composition connue, calculer avec certitude les proportions à employer pour obtenir un bon ciment. Avec la plus forte teneur en chaux, on aura des ciments à grande résistance mécanique, mais avec la plus faible teneur, on aura des ciments résistant mieux à l'action chimique de l'eau de mer.

Silico-aluminates de chaux. — La silice, l'alumine et la chaux forment ensemble des composés multiples, dont la connaissance n'est encore

([19]) Newberry. Études sur la constitution des ciments hydrauliques. B. Soc. Enc. Ind. Nat. **102**-641-657-1903.

[H. LE CHATELIER.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

que peu avancée. Le plus basique connu est la humboldtilite des laitiers de haut fourneau. Sa composition correspond à la formule :

$$2SiO^2Al^2O^5 3CaO.$$

On suppose qu'il se forme dans les ciments, quand la chaux n'est plus en quantité suffisante pour former des aluminates. Le sesquioxyde de fer donne des composés de même formule, et dans le cas habituel de la présence simultanée du fer et de l'alumine, on a des mélanges isomorphes de ces corps. A l'état cristallisé, ils ne sont pas attaquables par l'eau et ne concourent pas au durcissement. Le fer, engagé dans les combinaisons de cette nature, ne contribue pas à donner une coloration brune aux ciments comme le font les ferrites. De même l'alumine engagée dans ces combinaisons ne se combine pas au sulfate de chaux, et pour ce motif les ciments peu calcaires qui ne renferment que peu ou pas d'aluminate se décomposent bien moins rapidement au contact des eaux de la mer.

Si l'on ne laisse pas refroidir lentement ce silico-aluminate, ainsi qu'il se produit dans la cuisson ordinaire des ciments et si on le refroidit brusquement en le trempant dans l'eau, il conserve l'état vitreux et jouit alors de propriétés pouzzolaniques énergiques. C'est ainsi que, pour la fabrication du ciment de laitier, on coule dans l'eau froide, en grand excès, les laitiers sortant fondus du haut fourneau. Il est ainsi trempé et granulé. On le sèche, puis on le broye finement et on le mêle à la chaux éteinte. Ce produit donne un durcissement égal à celui des meilleurs ciments, mais il a l'inconvénient de prendre à l'air des colorations très désagréables par le fait de la présence du sulfure de calcium qui donne avec le fer du sulfure de fer, dont la coloration verte primitive passe ensuite d'une façon irrégulière au brun par le fait de son oxydation à l'air ([20]).

De la puissance disponible dans les combustibles. — Dans la fabrication des ciments, comme dans un grand nombre d'opérations industrielles, on part de matières naturelles ayant depuis longtemps épuisé toutes leurs affinités, de matières mortes, si l'on peut employer cette expression, et la fabrication a pour objet de leur rendre un certain degré de vitalité, de communiquer au calcaire et à l'argile inertes la propriété de se transformer spontanément, de se combiner à l'eau pour durcir. On ne peut le faire qu'en empruntant la puissance motrice qu'on leur communique à d'autres puissances semblables accumulées en réserve dans l'univers, où nous sachions les prendre pour les utiliser à nos besoins. Le grand réservoir central fournissant la puissance utilisée pour tous nos besoins est la chaleur solaire, dont le rayonnement sur la terre transmet une partie de sa puissance à d'autres sources intermédiaires auxquelles nous nous adressons directement : les vents, les chutes d'eau, et surtout les combustibles produits par la décomposition de l'acide carbonique dans les feuilles des plantes sous l'action de la radiation lumi-

([20]) Prost. Note sur la fabrication et les propriétés des ciments de laitiers. An. des Mines (8)-4-274-379-1883.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

neuse. Les combustibles et en particulier la houille, reste d'anciens végétaux des temps préhistoriques, fournissent aujourd'hui à l'industrie la majeure partie de la puissance qu'elle consomme. Ce charbon donne la chaleur de cuisson dans les fours à ciment, la force motrice dans les machines employées au broyage, etc. Charbon et oxygène de l'air forment un système tendant à se transformer spontanément pour produire de l'acide carbonique, et l'on peut utiliser cette transformation spontanée pour transmettre une partie de cette puissance à d'autres systèmes de corps. La préoccupation dominante, dans toutes les opérations industrielles, est de réaliser cette transformation avec le moins de pertes possibles, d'obtenir ce que l'on appelle des *rendements* élevés. Pour calculer ces rendements, il faut commencer par connaître quelle est la quantité maxima de puissance que peut fournir le phénomène considéré, c'est-à-dire la quantité de puissance que l'on recueillerait dans une opération rigoureusement réversible.

On admet souvent que la puissance disponible dans la combustion du charbon ou dans celle des explosifs, ce que l'on appelle leur *potentiel*, est équivalent à la quantité de chaleur dégagée dans leur combustion et s'obtient en multipliant le nombre de calories mesurées par 425 kilogrammètres. C'est là, au moins en théorie, une erreur complète. La combustion vive étant une opération essentiellement irréversible, il n'y a aucune corrélation à établir entre les deux ordres de phénomènes comparés, pas plus que l'on ne peut calculer le travail disponible dans une machine à vapeur, d'après la connaissance de la seule quantité de chaleur empruntée à la chaudière par la vapeur.

En fait cependant, l'écart entre la grandeur réelle de la puissance et celle calculée par cette méthode inexacte est très faible et au-dessous des erreurs que comportent les expériences dont on dispose actuellement pour faire le calcul rigoureux. La meilleure méthode consiste à suivre la même marche qui a été indiquée pour calculer la puissance disponible dans l'hydratation de la chaux, en prenant, comme bases expérimentales des calculs, les données que nous possédons sur la dissociation de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone. On trouve ainsi que cette puissance serait équivalente à 95 pour 100 de la chaleur de combustion.

Mais l'utilisation de la puissance des combustibles dans les usines ne se fait pas d'une façon réversible et la succession des opérations, mises en œuvre, est une cause de nombreuses pertes.

La combustion vive amène déjà une perte de 10 pour 100 environ. La chute de chaleur de la température de combustion à celle des corps que l'on veut chauffer est encore une nouvelle cause de destruction de puissance. Dans un four à ciment, à 1600°, la perte totale s'élève à 25 pour 100, et pour le chauffage d'une chaudière à 200°, à 50 pour 100. Enfin, dans la machine à vapeur, il y a encore de nouvelles pertes qui ajoutées aux précédentes arrivent à faire un total de 90 pour 100. De telle sorte que, par exemple, les appareils broyeurs ne reçoivent pas

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

10 pour 100 de la puissance consommée dans la combustion du charbon et ces appareils eux-mêmes sont le siège de destruction importante de puissance, comme le montre leur échauffement, si bien que, finalement, la puissance réellement utilisée dans le broyage du ciment ne représente peut-être pas 1 pour 100 de celle qui a été prise au charbon, les 99 pour 100 restant ont été détruits et transformés en chaleur inutilisable.

Les quelques exemples, donnés plus haut, suffisent pour montrer tous les services que la mécanique chimique peut rendre dans les études de chimie industrielle. Il en est de même dans toutes les branches de l'industrie. Sans son secours, on ne serait pas arrivé à établir en métallurgie la théorie du haut fourneau, celle de la fabrication et de la constitution des aciers. Et les services pratiques que ces théories des opérations métallurgiques ont rendus à l'industrie ne sont plus à démontrer aujourd'hui. Mais réciproquement, ce que l'on ne remarque pas toujours, la mécanique chimique a reçu parfois une impulsion féconde des études de chimie industrielle. C'est au cours d'études sur la métallurgie du platine que H. Sainte-Claire Deville a été conduit à la notion de la réversibilité chimique qui est la base même de toute la mécanique chimique. C'est de même au cours d'études sur les aciers que Osmond, alors ingénieur aux usines du Creusot, a, pour la première fois, formulé d'une façon précise la notion des solutions solides auxquelles van t'Hof devait plus tard donner un si grand développement. Ce sont mes recherches sur les mortiers qui m'ont conduit à mes premières études sur la mesure des températures élevées, sur les équilibres chimiques et les lois de la dissolution.

Ce concours si précieux de la pratique industrielle pour le développement de la science pure tient à ce qu'il remet continuellement et d'une façon inéluctable notre esprit devant la réalité des faits et l'empêche de s'immobiliser, comme il est trop tenté de le faire, dans des imaginations dépourvues de tout fondement.

H. Le Chatelier,
Professeur au Collège de France.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

INDUSTRIE DU VERRE

Historique [1-2]. — Le verre est indispensable à la vie de l'homme civilisé : il suffit de rappeler qu'il lui est redevable, en grande partie, de la création et du développement des sciences physiques et naturelles, pour que l'on puisse légitimement classer cette belle matière parmi les plus précieuses de celles qui forment le patrimoine de l'humanité. Réduits à ne pouvoir honorer l'inventeur inconnu qui a marqué, par sa découverte, l'aurore de la civilisation, nous ne pouvons que constater, par les découvertes archéologiques, que la fabrication du verre était connue dès la plus haute antiquité. La peinture de Beni-Hassan [3] (fig. 1) démontre,

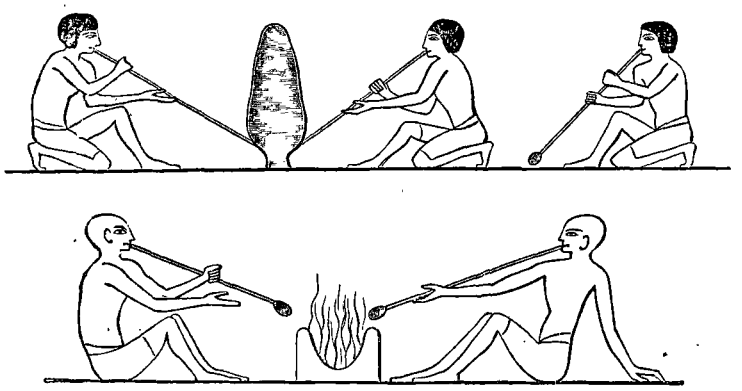


Fig. 1.

en effet, que la fusion et le soufflage du verre étaient pratiqués plus de 2000 ans avant Jésus-Christ. Les verreries de l'Inde leur étaient probablement très antérieures. Les Phéniciens exploitaient leurs verreries de Tyr et Sidon, dès les temps les plus reculés. Ce fut sous le règne d'Auguste que des verriers égyptiens, attirés à Rome, y exécutèrent des chefs-d'œuvre tels que le vase de Naples et le vase Barberini, ou vase de Portland [4], à l'aide de procédés bien peu différents de ceux en usage aujourd'hui. Après le démembrement de l'empire romain, l'empereur Constantin encouragea, à Byzance, la fondation de verreries qui furent célèbres par leurs vases rehaussés d'applications d'or ; elles furent éclipsées par les Vénitiens, après la prise de Constantinople (1453), dont le commerce,

[1] Histoire de la verrerie et de l'émaillerie, E. Garnier. Tours 1886. — [2] Le verre et le cristal. J. Henrivaux. Dunod. Paris 1897. — [3] J. G. Wilkinson. Manners and customs of the ancient Égyptians. — [4] Peligot. Le verre. Masson 1877.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

avec le monde entier, répandit les produits qui assurèrent à Venise, pendant plusieurs siècles, la suprématie dans la fabrication du verre. Cependant, malgré les lois les plus rigoureuses, édictées contre tout verrier quittant l'île de Murano, où étaient reléguées les verreries, leurs procédés de fabrication furent divulgués et des verreries s'établirent au XVIe siècle en Angleterre, en Allemagne et en France; l'industrie du verre y fit de si grands progrès, surtout en Bohême, au point de vue de l'incomparable pureté de la pâte rehaussée par l'éclat de la gravure et de la taille, qu'au XVIIe siècle la verrerie vénitienne ne gardait plus que le monopole de la fabrication des glaces. C'est alors que Colbert parvint à attirer en France quelques ouvriers qui établirent à Paris la première fabrique de glaces soufflées; elle fut l'origine de la glacerie de Saint-Gobain où fut créée la fabrication des glaces coulées. A partir de cette époque, la connaissance des procédés employés dans toutes les branches de la verrerie permit, peu à peu, le développement qu'elle a pris dans le monde entier.

Généralités. — Les verres, utilisés dans l'industrie, sont des mélanges de silicates dont les bases peuvent être : la soude et la chaux (*Verre à vitre, glaces*); la potasse et la chaux (*Verre de Bohême, Crown-glass*); la potasse et l'oxyde de plomb (*Cristal, Flint-glass*); la soude, la chaux, la magnésie, l'oxyde de fer et l'alumine (*Verre à bouteilles*). Dans la fabrication des verres d'optique, on remplace souvent une partie de la silice par les acides borique ou phosphorique et on utilise, à côté des bases précédentes, l'oxyde de zinc, l'oxyde d'antimoine, la baryte, le spath fluor, la cryolithe, pour obtenir des verres dont les indices et les rapports de dispersion sont avantageusement mis à profit dans la construction des appareils d'optique.

Les émaux doivent leur opacité à l'oxyde d'étain ou à l'acide arsénieux, et les verres colorés empruntent leur teinte au charbon, au soufre, au silicium ([5]), à l'or ou à de nombreux oxydes métalliques.

Les silicates de chaux, de magnésie, d'alumine et de baryte, sont isolément infusibles aux températures des fours de verrerie, mais quelques-uns de ces silicates doubles peuvent s'y liquéfier lorsqu'ils ont été préalablement formés à une température qui permet la combinaison de leurs éléments, ou bien, lorsque la base alcalino-terreuse est employée sous une forme qui joue le rôle de fondant en abaissant la température de combinaison; c'est ainsi qu'un mélange de sable, de chaux éteinte et de baryte caustique, non vitrifiable en verrerie, donne cependant un verre assez fusible lorsque, dans cette composition, on substitue le carbonate de baryum à l'oxyde.

Les carbonates alcalins jouent le même rôle en permettant les fusions successives de la silice et des bases terreuses, dans un silicate d'abord très alcalin, qui se sature peu à peu des silicates infusibles. L'inaltérabilité du verre, dont l'expression la plus parfaite est celle du quartz,

([5]) PELOUZE. C. R. **61**-615-1865.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

augmente donc à mesure que l'on dispose de plus hautes températures pour le fabriquer, en réalisant des silicates de plus en plus riches en silice.

Les silicates de chaux, de magnésie, de baryte, de soude, sont cristallisables, ceux de potasse et de plomb cristallisent beaucoup plus difficilement; l'état vitreux ne sera donc maintenu à l'état stable, pendant la durée du travail du verre, que par le mélange dans la masse de silicates complexes qui s'opposent à la cristallisation, à la manière des impuretés qui retardent si longtemps la solidification des sirops sucrés; de petites quantités d'oxyde de plomb, d'alumine, d'oxyde de fer, de magnésie, présentent souvent une grande importance dans le maintien de l'état vitreux des silicates alcalino-terreux, qui est, en général, réalisé par l'emploi de silicates alcalins.

Cet état vitreux n'est, du reste, stable qu'à une température inférieure au rouge, car tous les verres, maintenus pendant longtemps à une température voisine de celle de leur ramollissement, deviennent opaques par la formation de silicates définis qui s'isolent à l'état cristallisé. Cette dévitrification, étudiée par Réaumur en 1727, qui transforme le verre riche en chaux en une matière analogue à la porcelaine, a été l'objet de nombreux travaux dont les conclusions contradictoires étaient dues surtout à la difficulté d'isoler la partie cristalline des portions demeurées vitreuses qui l'entourent (6). Il ne paraît plus douteux, après les recherches de Dumas (7) et celles de Peligot (8), que la dévitrification ne soit due à la formation de silicates définis, analogues au pyroxène, dans le cas étudié par ce dernier, pour un verre à bouteilles riche en chaux et en magnésie.

Le verre dévitrifié forme la base de la pierre de verre Garchey (9); on l'obtient en chauffant pendant une heure, au rouge, du verre à bouteilles pulvérisé et placé dans un moule en fonte; lorsque la dévitrification est ainsi produite, on porte la température vers 1500°, puis le moule est passé sous la presse hydraulique. Les blocs obtenus possèdent, après recuit, les qualités des pierres les plus dures et peuvent être avantageusement employés pour le revêtement des constructions et pour le pavage des villes.

Il ne semble pas qu'il y ait lieu de chercher à assigner aux verres une composition atomiquement définie et il apparaît plutôt qu'ils doivent être actuellement considérés comme des solutions solides, stables à la température ordinaire.

Les conclusions des recherches de Benrath (10) qui assignent aux compositions normales du verre à vitres, du verre de Bohême et du cristal, les formules :

$(Na^2O)^5(CaO)^7(SiO^2)^{36}$; $(K^2O)^5(CaO)^7(SiO^2)^{36}$; $(K^2O)^5(PbO)^7(SiO^2)^{36}$

ou, en général : $MO(SiO^2)^5$, ne doivent être considérées que comme des

(6) Pelouze. C. R. **40**-1321-1855. — (7) Dumas. C. R. **40**-1527-1855. — (8) Peligot. C. R. **78**-586-1874. — (9) La verrerie au XXe siècle. J. Henrivaux. Bernard et Cie. Paris 294-1905. — (10) Benrath. Beitrage zur chemie des glases. Dorpat 1871; Die Glasfabrikation 1875.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

résultats empiriques, variables avec la température à laquelle on opère la fusion, et ces considérations n'ont eu, jusqu'ici, aucune influence sur la marche de l'industrie du verre.

Le verre conduit très mal la chaleur; sa grande fragilité, sous l'influence d'une brusque élévation de température, résulte de l'inégale dilatation que subissent les parties extérieures par rapport aux portions centrales; cette fragilité est encore exagérée lorsqu'une masse de verre un peu épaisse a été refroidie trop brusquement pendant la fabrication, car les portions extérieures sont déjà solidifiées pendant que les portions centrales sont encore malléables; cet état d'équilibre instable, présenté au plus haut degré par les *fioles d'épreuve* ou par les *larmes bataviques*, étudiées par de Luynes [11], constitue la trempe du verre et se décèle par son examen à la lumière polarisée [12]; c'est par une recuisson qui doit être d'autant plus prolongée que les pièces de verre sont plus épaisses et plus volumineuses, que l'on fait disparaître ces inégalités de tension qui entraîneraient ultérieurement leur rupture.

Lorsque cette trempe, au lieu d'être irrégulière, s'opère en même temps sur toutes les parties de la masse, elle communique au verre des propriétés remarquables indiquées plus loin.

La dureté du verre, toujours inférieure à celle du quartz, varie avec les éléments qui entrent dans sa composition; le verre le plus dur est le verre de Bohême qui raye très facilement les verres plombeux. L'élasticité et la cohésion du verre varient dans de larges limites avec sa composition [13].

Le verre devient visqueux, malléable et ductile au rouge et l'influence des éléments qu'il renferme se manifeste surtout par l'écart plus ou moins grand des températures pendant lesquelles il peut demeurer à l'état pâteux; c'est cette propriété fondamentale permettant de transformer par soufflage ou par coulage un corps plus malléable que la cire en un produit d'une grande dureté, à l'aide d'un outillage rudimentaire, qui a permis à l'art du verrier de se développer dès l'origine de la civilisation.

Cette excessive ductilité du verre est mise en évidence dans la fabrication du *verre filé*, dont on forme des aigrettes ou des étoffes, et qui s'obtient en entraînant très rapidement, à l'aide d'une roue d'un grand diamètre, l'extrémité d'une baguette de quelques millimètres d'épaisseur que l'on maintient à l'état de fusion, dans la flamme de la lampe d'émailleur.

Le poids spécifique du verre, variable avec sa composition, est le plus faible pour les verres riches en acide borique; il atteint sa valeur la plus élevée pour les verres riches en oxyde de plomb.

Boro-silicate crown.	2,35	Cristal de Baccarat.	3,52
Crown ordinaire	2,50	Flint ordinaire.	3,60
Glace de Saint-Gobain. . . .	2,54	Flint le plus dense.	6,33

Les recherches de Bernard Palissy (1563), de Cadet (1768), de Scheele,

[11] De Luynes. C. R. **76**-346-1873; De Luynes et Ch. Feil. C. R. **81**-541-1875. — [12] Guérard. C. R. **2**-471-1856. — [13] Chevandier et Wertheim. C. R. **20**-1637-1845.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

de Lavoisier, de Chevreul (1811), de Pelouze[14] démontrent que les verres de meilleure qualité sont plus ou moins attaquables par l'eau, surtout à la température de l'ébullition, et que cette décomposition s'opère avec une facilité extraordinaire lorsque le verre est réduit en poudre fine. Un verre très dur renfermant : 12,4 pour 100 de soude et 15,5 de chaux, subit, par l'ébullition prolongée avec l'eau, une décomposition correspondant à 10 pour 100 de son poids; un verre plus alcalin (soude 16,5, chaux 6,4 pour 100) subit, dans les mêmes conditions, une attaque qui s'élève en moyenne à 33 pour 100.

Ces mêmes poudres, abandonnées à l'air pendant quelque temps, font vivement effervescence avec les acides. Les verres, à base de soude, sont plus attaquables que ceux qui ne renferment que de la potasse.

Dans les mêmes conditions, les acides dilués agissent plus énergiquement encore. Les solutions de soude ou de potasse enlèvent au verre de la silice, en formant un silicate alcalin qui soude énergiquement les bouchons des flacons rodés à l'émeri dans lesquels on conserve ces réactifs.

Sous l'influence de l'eau et de l'acide carbonique, le verre peut perdre lentement la totalité de ses alcalis et la surface altérée, devenue plus siliceuse et hydratée, se transforme en une série de lames minces présentant les irisations que les verres antiques nous offrent dans leur plus grande beauté et inimitables industriellement jusqu'ici[15].

Matières premières, leur rôle. — *Silice.* — Les sables de Fontainebleau et ceux des environs de Nemours, qui ne renferment que des traces de fer, représentent, en France, la silice la plus pure permettant d'obtenir les verres tout à fait incolores; lorsqu'il est possible de les ensacher dans la carrière, ils peuvent être employés directement après séchage. Les verriers de la Bohême, plus favorisés encore, emploient le quartz hyalin calciné puis étonné et pulvérisé.

Le silex (en anglais Flint) a été longtemps employé pour la fabrication du cristal; tout à fait abandonné aujourd'hui il a laissé au *Flint glass* le nom qu'il conserve encore en optique. Les sables argileux et ferrugineux ne peuvent être employés que dans la fabrication du verre à bouteilles.

Soude. — Les anciennes soudes impures d'Alicante, les soudes de varech, le natron, employées autrefois directement pour la fabrication du verre à bouteilles et que l'on purifiait plus ou moins pour obtenir les verres incolores, sont universellement remplacées par le carbonate de soude Solvay ou Leblanc.

La vitrification du sulfate de soude, en présence du charbon, indiquée par Gehlen en 1813 et réalisée industriellement par Pelouze à la manufacture des glaces de Saint-Gobain, a permis son emploi dans la fabrication du verre à vitre, de la gobeletterie ordinaire et des bouteilles, mais le verre, au sulfate de soude, présente toujours une teinte vert

[14] Pelouze. C. R. **43**-117-1856. — [15] Frémy et Clémandot. C. R. **84**-209-1877.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

bleuâtre que le manganèse ne corrige pas et qui le fait exclure de la fabrication des verres de luxe.

La vitrification du sulfate de soude a été étudiée par Frémy (16) puis par Scheurer-Kestner (17). Suivant ce dernier, la décomposition du sulfate de soude par le charbon, en présence de la silice, s'effectue suivant la réaction : $3Na^2SO^4 + 6SiO^2 + 5C = 3S + 4CO^2 + CO + 3(Na^2O2SiO^2)$ laquelle exige 14,8 de carbone pour 100 de sulfate sec; mais le grand excès de silice employée dans la composition des verres permet d'abaisser à 8 ou 9 pour 100 de charbon la quantité nécessaire à la vitrification totale du sulfate.

Le sulfate de soude, destiné à la fabrication des glaces, est presque rigoureusement purifié du fer qu'il contient par un traitement avec 5 pour 100 de chaux éteinte suivi d'une cristallisation. La soude, lors même qu'elle est employée à l'état de carbonate, communique au verre une légère teinte bleu verdâtre que ne présente pas le verre à la potasse. L'emploi de la soude est indispensable dans la fabrication des vitres par le procédé des manchons qui s'allongent plus facilement que lorsque le verre est à base de potasse.

L'azotate de sodium raffiné est souvent substitué au nitre dans les compositions.

Le borax et l'acide borique, employés à haute dose, permettent d'obtenir, comme l'a montré Maës (18), des verres d'une excessive blancheur, ils sont surtout employés dans la fabrication des verres d'optique et des émaux dont ils modifient le coefficient de dilatation (19) ; leur prix élevé exclut jusqu'ici leur emploi dans la composition des verres ordinaires.

Potasse. — La fabrication du très beau cristal exige l'emploi d'un carbonate de potasse presque complètement exempt de soude, aussi la potasse de suint convient-elle à l'obtention des verres de très belle qualité.

La fabrication régulière du carbonate de potasse à l'aide de la carnallite de Stassfurt donne aujourd'hui, aux verriers, du carbonate de potasse sec ou hydraté (22 pour 100 d'eau) qui se substitue peu à peu aux potasses d'Amérique ou de Russie; on emploie encore, en Bohême, la potasse provenant de cendres de bois du pays ou de la Hongrie. Les potasses indigènes ou salins de betteraves convenablement purifiées du sulfate et de la soude peuvent entrer aussi dans la composition du cristal.

Le verre, à base de potasse, est plus dur, plus éclatant et plus blanc que le verre correspondant à la soude : le verre à la potasse est raide à travailler; il est beaucoup moins ductile que le verre à la soude : cette rigidité a amené la méthode de travail adoptée en Bohême, caractérisée par la suppression de l'épontillage et l'usage des moules en bois.

Le nitre, par sa facile transformation en potasse anhydre, est le fondant

(16) Frémy. C. R. **81**-1154-1875. — (17) Scheurer-Kestner. C. R. **114**-117 et 296-1892. — (18) Maës. C. R. **29**-452-1849. — (19) Grenet. C. R. **123**-891-1896.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

alcalin par excellence; en brûlant les matières organiques et en maintenant le milieu oxydant presque jusqu'à la fin de la fusion, il conserve le fer au maximum d'oxydation; de là aussi son rôle important dans la fabrication de plusieurs verres de couleur.

La chaux donne de la ductilité au verre, maintient plus longue sa phase pâteuse et, en lui donnant du corps, permet de le travailler plus facilement : elle augmente sa dureté et sa résistance aux agents atmosphériques. D'autre part, la tendance à la dévitrification augmente bientôt par son emploi au delà d'une certaine proportion. C'est, en général, à l'état de craie ou de pierre à chaux, aussi exemptes de fer que possible, que la chaux est introduite dans la composition; en raison de la difficulté du dosage et du prix de la calcination préalable, l'emploi de la chaux éteinte préconisée par quelques verriers tend à être abandonné, excepté en Bohême où les flammes perdues du four servent encore à chauffer une chambre spéciale dans laquelle on calcine la chaux. Les déchets de marbre blanc sont employés dans la fabrication des verres extra-blancs et celle du crown-glass.

Le phosphate de chaux, employé sous forme d'os calcinés, entre dans la composition du verre opale; ce verre, transparent, tant qu'il est fondu, s'opacifie pendant le refroidissement et cette dévitrification augmente à chaque réchauffage qu'il subit.

Le spath fluor et la cryolithe agissent, à petites doses, comme des fondants énergiques, mais au delà ils se comportent comme le phosphate de chaux en produisant des verres opalins ou opaques.

La baryte communique au verre un indice de réfraction élevé et un assez bel éclat, mais en le rendant particulièrement fragile aux brusques changements de température; elle est introduite dans les compositions à l'état de nitrate ou de carbonate. Le sulfate de baryte rend le verre laiteux. Le verre à la baryte est raide et difficile à travailler.

L'alumine, à une dose ne dépassant pas 7 à 8 pour 100, retarde la dévitrification du verre et permet la substitution d'une partie de la soude ou de la potasse, par une dose équivalente de chaux en donnant un verre plus solide, plus élastique et moins altérable (L. Appert)([20]). Ces propriétés sont utilisées depuis longtemps dans la fabrication du verre à vitre en plateau. Employée en trop grande quantité, surtout en présence de la magnésie, elle donne un verre peu fusible qui se dévitrifie pendant le travail, en formant des noyaux cristallins (verre galeux). On introduit l'alumine dans la composition, sous forme d'argile pure ou de feldspath.

Oxyde de plomb. Pour obtenir du très beau cristal, il est indispensable d'employer du minium tout à fait exempt de cuivre, de fer, d'argent, d'étain ou d'antimoine; aussi, dans la fabrication du minium pour cristallerie, rejette-t-on les premières et les dernières portions des litharges produites par l'oxydation du métal pour en éliminer les impuretés.

L'oxyde de plomb donne au verre une grande réfringence et une grande

([20]) Appert. C. R. **122**-672-1896.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

dispersion; il augmente beaucoup sa fusibilité; le cristal est, parmi tous les verres, celui qui demeure le plus longtemps ductile; il se travaille mieux, soit à chaud, soit à froid, il est moins fragile et plus sonore que le verre.

A dose élevée, l'oxyde de plomb communique au cristal une coloration jaune clair qui va en s'accentuant avec la quantité employée et qui tourne très facilement au brun, plus ou moins foncé, dès que des traces de fumée ou de gaz réducteurs pénètrent dans le pot. Le carbonate de plomb peut aussi être employé dans la fabrication du cristal.

L'oxyde de zinc entre dans la composition de plusieurs verres d'optique; il peut servir à masquer la coloration bleuâtre des verres à la soude à la condition d'être employé à l'état de grande pureté.

Le charbon est introduit à l'état de braise, d'anthracite, de graphite et même de coke pilé pour la composition du verre à bouteille; il est nécessaire à la décomposition du sulfate de soude. Employé en excès, il communique au verre une teinte jaune, qui peut aller au brun foncé, due à la formation de sulfures alcalins ou terreux (Pelouze) (21).

L'oxyde d'antimoine entre dans la composition de plusieurs verres d'optique.

Décolorants. On comprend sous ce nom, en verrerie, les oxydes de manganèse, de nickel, de cobalt, de didyme, le sélénium (22), etc., employés à petite dose pour masquer par des couleurs complémentaires les teintes dues au sodium, au plomb et surtout à l'oxyde de fer, que tous les verres renferment en plus ou moins grande quantité.

L'oxyde de manganèse, qui existe probablement à l'état d'oxyde salin dans le verre, tant que le milieu n'est pas réducteur, lui communique une teinte violette donnant, avec le ton verdâtre du fer, une teinte grise qui a l'inconvénient d'assombrir le verre en lui enlevant notablement de son éclat. On l'emploie sous forme de bi-oxyde naturel aussi exempt de fer que possible, ou mieux à l'état de carbonate pur qui permet une action plus rigoureusement suivie; le mieux est de l'introduire au commencement de l'affinage jusqu'à la formation d'une très légère teinte violette qui disparaîtra pendant la suite du travail du verre.

Sous l'influence prolongée de la lumière, les verres non plombeux qui renferment un peu d'oxyde de fer et de manganèse deviennent d'abord jaunes, puis roses, et enfin violets (Gaffield) (23). Ces phénomènes, qui sont intéressants parce qu'ils mettent en évidence des actions chimiques se passant dans l'état solide, disparaissent lorsqu'on chauffe le verre au rouge et se reproduisent de nouveau par l'insolation. Ces changements de couleur semblent dus à une peroxydation du manganèse, aux dépens du sesquioxyde de fer, sous l'influence de l'insolation, avec retour à l'état primitif lorsque le verre est porté au rouge (Pelouze) (24).

L'oxyde de nickel développe, à l'état de traces, une teinte violette

(21) Pelouze. C. R. **60**-985-1865. — (22) Richter. Ber. Chem. Gesell. **29**-928-1896. — (23) Gaffield. C. R. **75**-619-1872. — (24) Pelouze. C. R. **64**-65-1867.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

tirant vers le brun qui assombrit le verre plus que ne le fait l'oxyde de manganèse, mais la teinte obtenue est plus stable et varie beaucoup moins que celle du manganèse avec la température et l'état réducteur du milieu (Bontemps)([25]).

L'oxyde de cobalt, soit seul, soit associé au nickel, convient bien à la correction de la teinte jaunâtre due à l'oxyde de plomb.

L'acide arsénieux, à haute dose (3 à 5 pour 100), rend le verre opalin; il a été considéré, pendant longtemps, comme un décolorant qui maintenait le fer au maximum d'oxydation, mais à la dose minima où il est employé ordinairement, il ne semble jouer aucun rôle utile dans la composition du verre. Il est quelquefois ajouté, dans le cas d'un affinage difficile, sous forme d'acide vitreux, en morceaux qui peuvent plonger dans la masse en fusion et remettre le verre en activité.

L'oxygène ou *l'air* insufflés dans le verre en fusion, pour produire un milieu oxydant, n'ont donné jusqu'ici aucun résultat pratique.

Les groisils, picadil, mors de canne, sont les déchets de toute nature qui s'élèvent toujours au quart et souvent à la moitié de la quantité du verre fabriqué; il y a avantage, au point de vue de la rapidité de la fusion et de la moins grande attaque des pots, à les faire rentrer dans la fabrication, après triage et séparation des impuretés.

Le feldspath, les laitiers de hauts fourneaux, certaines *laves* peuvent entrer en petites quantités dans la composition du verre à bouteille.

Fabrication des pots ou creusets. — Le rendement d'une verrerie dépend, en grande partie, de la qualité des creusets employés et le maître de verrerie est amené à surveiller lui-même le travail de la poterie, toujours annexée à son usine.

Les meilleures argiles grasses, employées en France, sont l'argile de Forges-les-Eaux, qui renferme 72 pour 100 de silice et 26 d'alumine et celle d'Andennes, près de Namur, avec 64 de silice et 32 d'alumine. Ces argiles renferment en outre 1 à 2 pour 100 d'oxyde de fer et de petites quantités de chaux et d'alcalis, en dehors de leur eau de constitution.

Les pots peuvent être ronds (verrerie de Bohême, de verre à vitre) ou ovales (glaceries); ils peuvent être ouverts ou fermés. Les pots couverts, destinés à fondre le cristal dans les fours chauffés à la houille, sont munis d'une calotte terminée en avant par un col, ou *gueule* servant aux enfournements et débouchant à l'avant du four (fig. 2).

Cette ouverture est fermée pendant la fusion à l'aide d'une plaque en terre, ou tuilette, pour concentrer la chaleur. Ces pots, employés aussi pour la fabrication des verres de couleur et du verre d'optique, sont généralement ronds; leur contenance atteint jusqu'à 1200 kg de verre de densité 3,60. L'épaisseur, donnée généralement aux pots, représente le douzième du plus grand diamètre du pot dans la partie verticale qui se raccorde au fond (Jable) et cette épaisseur est régulièrement diminuée

([25]) Bontemps. Le guide du verrier. Paris 97-1868.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

jusqu'au vingtième, pour la partie qui forme le bord supérieur. La profondeur du pot, limitée par la nécessité de pouvoir cueillir le verre jusqu'au fond, est ordinairement de $0^m,60$ avec un diamètre égal ou un peu supérieur.

La bonne température d'affinage du crown ou du verre de bohême atteignant 1400°, il est essentiel de n'employer à la confection des pots que des terres très réfractaires qui devront résister, sans se déformer, pendant les deux ou trois mois qui représentent la durée moyenne des pots. Une terre grasse presque exempte de fer, telle que l'argile de Forges-les-Eaux, ne peut être employée seule à la confection d'un pot; le retrait, occasionné par la déshydratation dans une matière aussi compacte, donnerait naissance à un fendillement désastreux; il est nécessaire de dégraisser cette argile et d'obtenir un ensemble poreux, à l'aide d'argile préalablement cuite ou *ciment*, auquel on ajoute quelquefois des débris de creusets exempts de matières vitrifiées et nommés *écailles de pots*.

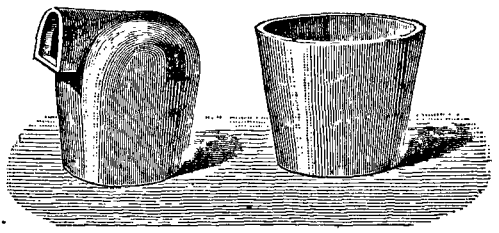


Fig. 2.

Pour une terre grasse moyenne, comme celle de Forges-les-Eaux, il convient d'employer un mélange formé, en volumes, de parties égales de terre grasse et de ciment auquel on ajoute 5 pour 100 d'écailles de pots. Lorsque les pots doivent subir, comme en glacerie, de grandes chutes de température, il convient d'opérer avec un mélange aussi maigre que possible et de forcer, jusqu'à la limite, la quantité des écailles de pots.

Les produits, broyés sous des meules et tamisés, sont aujourd'hui passés dans un malaxeur mécanique, d'abord à sec, puis avec la quantité d'eau suffisante pour former une pâte bien liée. Le marchage de la terre est, depuis quelques années, très avantageusement remplacé par ce malaxage, suivi d'un laminage, qui donne, par le passage réitéré de la terre entre deux cylindres, un produit plus homogène que celui obtenu au pied et avec un rendement infiniment supérieur.

La terre doit enfin subir un pourrissage dans une cave humide pendant la plus grande durée compatible avec les ressources de la verrerie, opération qui achève de donner à la terre la plasticité nécessaire au travail du potier. Les pots ouverts se font généralement dans un moule démontable dont la paroi, garnie d'une toile, sert de support aux *colombins* de terre posés successivement par le potier et qu'il lie finalement en frappant avec la *batte*. Les pots couverts peuvent être montés, dans le moule, jusqu'à la base de la calotte qui est faite à la main, ainsi que la gueule qui la termine à l'avant. La dessiccation qui doit être très lente, commence à

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

la place même où le pot a été monté dans l'atelier, où la température est maintenue vers 20°, elle se termine dans une chambre chaude à 40°. Variable avec ses dimensions et sa forme, le séchage d'un pot demande deux à quatre mois ; le retrait qu'il subit atteint 15 à 20 pour 100. Au sortir de la chambre chaude, le pot est cuit dans un four spécial ou arche à pots dans laquelle on élève très lentement sa température jusqu'au blanc et on le transporte dans cet état à la place qu'il doit occuper dans le four de fusion porté à la même température.

Fours de fusion. — La fabrication du cristal, des glaces, des verres de couleur et d'optique pour lesquels il est nécessaire de produire la plus haute qualité, ne peut encore s'effectuer que dans des creusets. Les verres à vitre, à bouteilles, ceux destinés à la gobeletterie très commune, peuvent seuls, jusqu'à présent, être fondus dans des fours à bassin.

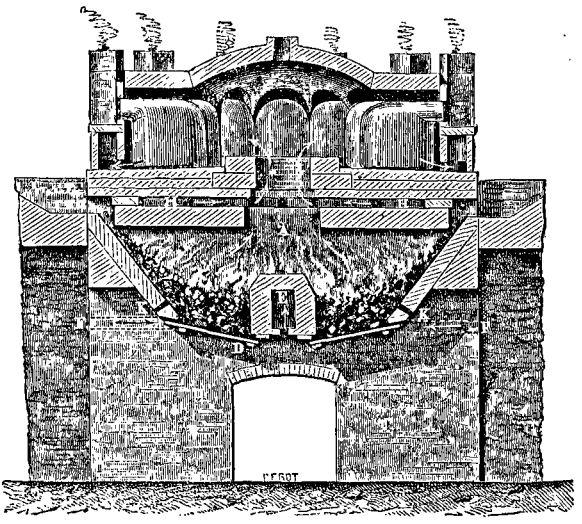


Fig. 5.

Les fours à pots se rangent dans deux catégories distinctes suivant qu'ils sont alimentés directement par le combustible (fours ordinaires, fours Boétius) ou bien qu'ils sont chauffés par le gaz (fours Siemens).

Les fours ordinaires, chauffés directement par la houille ou le bois brûlés sur des grilles voisines des pots, disparaissent peu à peu devant des systèmes de combustion beaucoup plus rationnels qui permettent une grande économie de combustible ([26]). Le four Boétius, d'une construction simple, utilisant méthodiquement les différentes phases de la combustion du charbon et le mélange intime des gaz, réalise un tiers d'économie sur les fours ordinaires et peut être considéré comme l'un des meilleurs types de fours à pots. La houille, brûlée dans les gazogènes placés sous le four, donne des gaz réducteurs qui sont brûlés par l'air pénétrant en E et F après s'être échauffé au contact des briques des générateurs ; il se mélange aux gaz et produit leur combustion complète lorsqu'ils pénètrent à la base du siège des pots (fig. 5).

([26]) Les gazogènes. J. Deschamps. Dunod. Paris 1902.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

L'application des fours Siemens à la fusion du verre date de 1860. Par l'emploi du combustible à l'état gazeux, plaçant le verre à l'abri des cendres et des fumées, par l'économie considérable obtenue (40 à

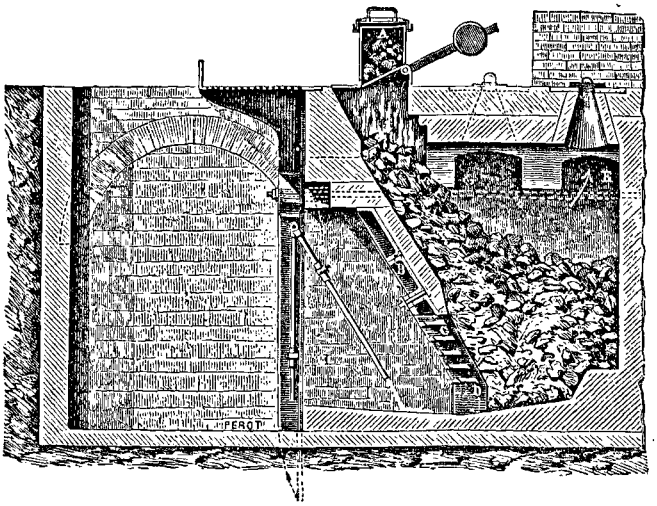


Fig. 4.

50 pour 100), en mettant à profit le principe de la récupération, cette adaptation représente l'un des plus grands progrès réalisés dans l'industrie du verre.

Les gaz combustibles, oxyde de carbone, hydrogène et carbures, engendrés dans le gazogène (fig. 4), sortent en E, puis sont conduits dans l'un des deux récupérateurs B de droite, placés au-dessous du four et que nous supposerons portés au rouge par leur fonctionnement antérieur (fig. 5).

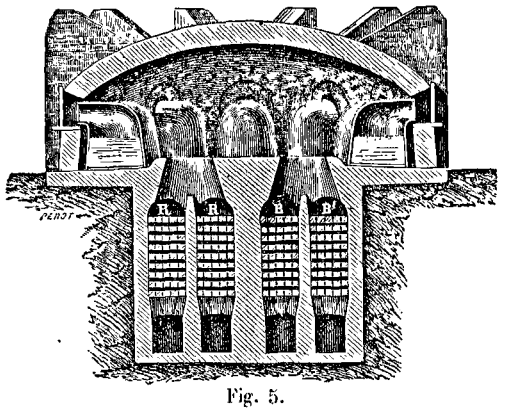


Fig. 5.

L'air, destiné à leur combustion, passe par le récupérateur B′ de droite et les deux gaz, s'échauffant au contact des briques qui garnissent ces deux chambres, ajoutent à la température dégagée par leur combustion celle empruntée à cette énorme surface de chauffe. Dès que les flammes ont traversé le four et produit les effets de leur température très élevée, elles sortent pour gagner la cheminée, en traversant

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

les deux récupérateurs R, R′ de gauche, en leur cédant les calories autrefois perdues. Il suffira donc, lorsque les deux récupérateurs de droite seront suffisamment refroidis par le passage des gaz qui y pénètrent, d'intervertir, par un jeu convenable de valves, le sens du courant d'arrivée des gaz et de l'air, c'est-à-dire de les faire pénétrer individuellement par les deux récupérateurs de gauche R, R′ pour entretenir alternativement et indéfiniment le refroidissement de l'un des groupes de récupérateurs, par les gaz d'arrivée et le réchauffement du second groupe par la sortie des gaz brûlants du four.

On conçoit qu'en construisant le gazogène dans le voisinage immédiat du four on puisse utiliser la presque totalité de la chaleur des gaz qu'ils produisent et même les goudrons qu'ils entraînent; dans ce cas, on n'utilise la récupération que pour l'air qui s'échauffe en circulant autour des carnaux en poterie, dans l'intérieur desquels circulent les produits de la combustion; on n'emploie plus alors qu'un récupérateur. Celui de Char-

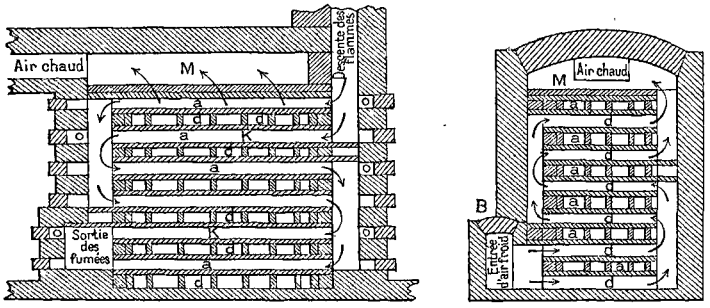


Fig. 6.

neau, de construction simple, représenté par la figure 6, permet de concevoir le fonctionnement de ces appareils.

La construction des fours à bassin par F. Siemens, de Dresde, vers 1872, possible seulement par le chauffage au gaz, repose sur l'accroissement de poids spécifique du verre à mesure que se poursuivent la fusion et l'affinage : les trois compartiments A (bassin de fusion), B (bassin d'affinage), C (bassin de travail), en communication par la partie inférieure des autels qui les séparent, laissent écouler d'une manière continue, depuis l'orifice d'enfournement de la composition *e*, jusqu'aux ouvreaux *c* par lesquels on cueille, du verre suffisamment affiné pour permettre un travail ininterrompu (fig. 7).

Ces fours à bassin, chauffés par les flammes transversales sortant des brûleurs *g* et *l*, renferment jusqu'à 200 tonnes de matières en fusion avec une production journalière de 80 tonnes.

Fonte du verre. — Bien que chaque composition présente pendant sa fusion une allure caractéristique, le principe de la fonte consiste à maintenir la température au maximum jusqu'à la fin de l'affinage. Pen-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

dant les trois ou quatre enfournements successifs que nécessite le remplissage du pot, les matières préalablement bien mélangées se déshydratent, se frittent et subissent la fusion et un brassage par le dégagement des produits gazeux. Les infondus, ainsi que le *fiel de verre*, formé surtout des sulfates et des chlorures non vitrifiés, viennent nager à la surface et sont, au besoin, *écrémés*. La période d'affinage se traduit alors par l'écartement des bouillons dont on suit l'allure, en cueillant une petite quantité de verre, soit en y plongeant une tige de fer bien décapée ou *cordeline*, soit en prélevant une *paraison* avec laquelle on souffle une fiole d'épreuve. L'affinage est souvent accéléré par une agitation grossière du verre ou *maclage*, opéré pour les verres non plombeux, à l'aide d'une tige de bois vert, ou d'une pomme de terre maintenue au fond du creuset à l'extrémité d'un ringard; quelquefois, pour les verres plombeux, par l'addition d'acide arsénieux. Dès que l'affinage est terminé, on procède au *tise froid* ou *braise* qui a pour but d'amener lentement le verre à la température de 800 à 900°, vers laquelle il présente un commencement d'état pâteux permettant le façonnage ou le coulage; on compte qu'il faut, en général, vingt-quatre heures pour la fonte, l'affinage et le tise froid.

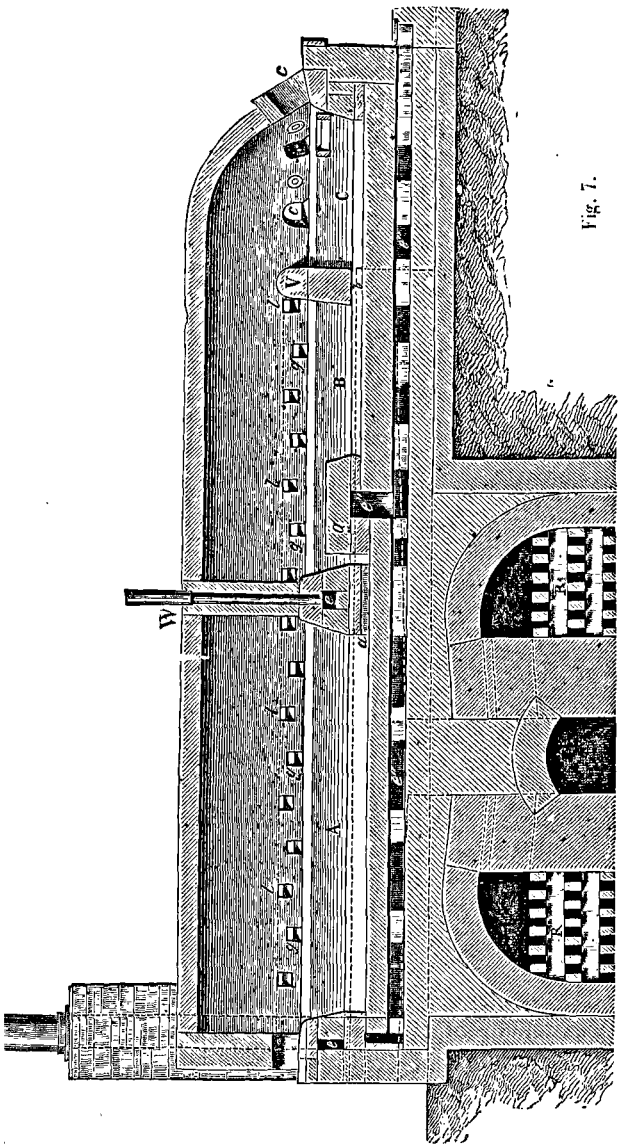


Fig. 7.

Défauts que peut présenter le verre. — Les principaux

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

défauts de fabrication que le verre peut présenter sont les *bulles* ou *bouillons*, les *ondes*, les *fils*, *stries* ou *cordes*, les *grains*.

Les bulles ou bouillons, points, mousse ou cendrée, résultent du dégagement incomplet des gaz formés par les réactions chimiques des matières vitrifiables ($Az.CO.CO^2.O.SO^2$). Lorsque la fonte est bien *enlevée*, c'est-à-dire lorsque les réactions chimiques se sont produites complètement pendant que le verre était tout à fait fluide, ces bouillons peuvent se réunir et remonter en totalité à la surface. Si, par défaut de température, par l'emploi d'une trop grande quantité de groisils, par la durée trop prolongée d'une fonte, le verre devient pâteux, les gaz demeurent dans la masse à l'état de bulles de dimensions variables.

Les fils, les stries, les ondes et les cordes décèlent la présence d'un verre ayant une composition différente de celle de la pâte qui les environne; ces filaments, dus souvent au verre alumineux résultant de l'attaque du pot par la composition, sont engendrés aussi par l'évaporation des alcalis pendant la fusion, ou peuvent provenir, dans les verres denses, d'un classement des silicates par ordre de densité; ils existent, à des degrés divers, dans tous les verres qui n'ont pas été brassés et leur élimination constitue la principale difficulté de la fabrication du verre d'optique.

Les grains dus généralement à une petite masse de sable ou de calcaire, échappés à la vitrification, ou à un petit fragment détaché du creuset (*pierre de cuvette*), donnent souvent naissance pendant le refroidissement à une étoile qui détermine, en se prolongeant, la rupture de la pièce.

Fabrication du verre. — Au point de vue de la fabrication, on peut classer les verres en trois catégories :

I. — Verres soufflés.	Bouteilles. Vitres. Glaces soufflées. Gobeletterie. Cristal.
II. — Verres coulés.	Glaces. Verre mince coulé. Verre moulé : Dalles, tuiles, cuves, etc.
III. — Verres solidifiés et ramollis. .	Verre d'optique. Strass.

La *canne* de $1^m,60$ de longueur et de $0^m,025$ de diamètre arrondie à l'embouchure et évasée à l'extrémité opposée, ou *nez*, les *fers à cisailles* (A), les *fers à lames de bois* (B), les *ciseaux* (D), la *palette* (C) en bois ou en fer, les *pincettes* (E) et le *compas* constituent à peu près tout l'outillage du verrier (fig. 8).

Le *banc*, sur lequel il s'assied pour travailler, est garni de deux bras ou *bardelles*, sur lesquelles il roule sa canne de la main gauche pendant qu'il façonne la pièce avec des outils qu'il tient de la main droite (fig. 9).

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le soufflage à la bouche, si fatigant à la longue pour l'ouvrier, si

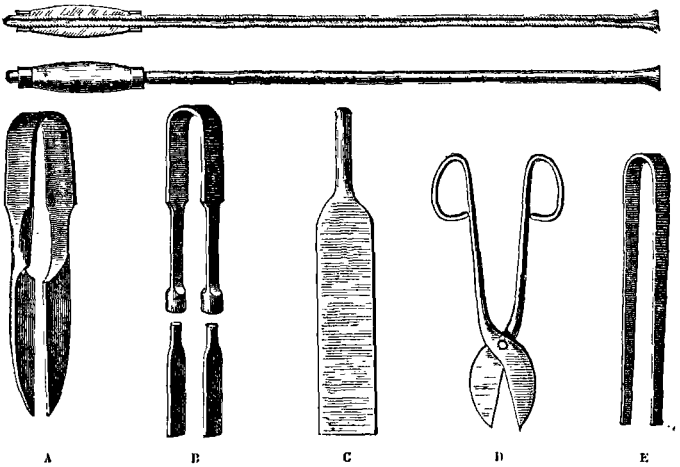


Fig. 8.

dangereux pour la transmission des maladies contagieuses, est remplacé maintenant pour la fabrication des bouteilles et de tous les objets façonnés dans des moules, ainsi que pour le soufflage des manchons et des grosses pièces, par le soufflage à l'air comprimé. Le piston Robinet, dû à un ouvrier de Baccarat qui l'appliqua dès 1821, consiste en un

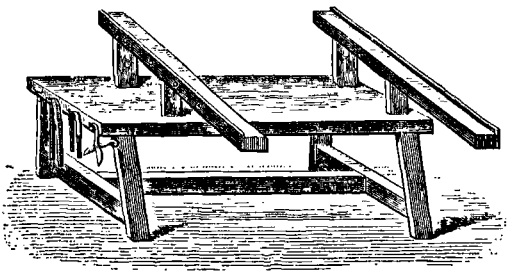


Fig. 9.

cylindre en laiton de 30 à 40 centimètres de longueur et de 6 à 8 de diamètre; l'extrémité ouverte renferme un piston en bois, dont l'orifice central est garni d'un morceau de cuir, de même diamètre que l'embouchure de la canne; on peut donc, à l'aide de cet instrument, faire pénétrer brusquement une masse d'air dans une paraison au moment où elle a déjà acquis à peu près les dimensions du moule et la forcer ainsi à en pénétrer tous les détails (fig. 10).

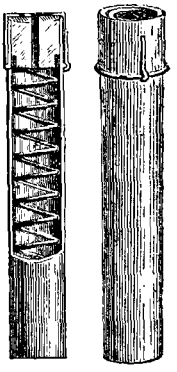


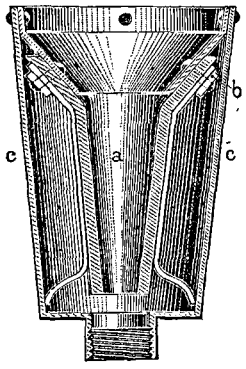
Fig. 10.

Le procédé Appert [27] s'applique, non seulement au soufflage des petites pièces pendant le travail sur le banc, mais à celui des plus grands manchons et des pièces colossales telles que des sphères de $1^{m},55$ de diamètre, dans lesquelles on peut découper 3000 verres

[27] Verre et verrerie. L. Appert et J. Henrivaux, Gauthiers-Villars. 255-1894.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

de montre. Une pédale P, émergeant du sol, permet par les tiges *tt* l'ouverture du robinet *r* qui envoie l'air comprimé dans le tuyau flexible *a* supporté par la poulie O ; à son extrémité *b*, garnie d'un anneau de cuivre à bayonnette, se raccorde le manchon à souffler qui se fixe, par la pression de sa garniture interne de caoutchouc, sur l'embouchure de la canne dont tous les mouvements peuvent dès lors être suivis par le tuyau flexible (fig. 11).



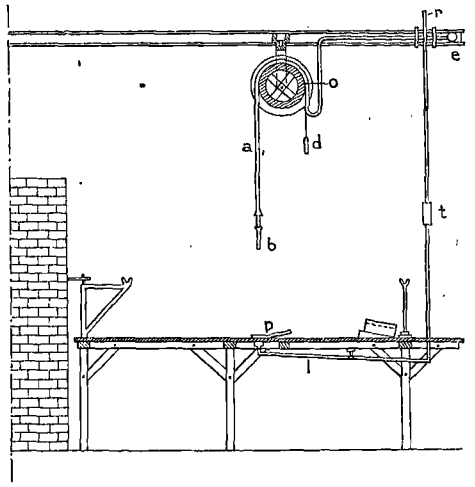


Fig. 11.

Bouteilles. — La plus ancienne verrerie française est celle de Quiquengrogne (Aisne), fondée en 1290.

L'inaltérabilité du verre à bouteilles par les liquides légèrement acides, tels que le vin, est de première importance ; sa couleur foncée, qui masque en partie les dépôts formés par le vin, est due à la grande quantité d'oxyde de fer qu'il contient, d'où la possibilité d'employer dans sa composition des matières communes et à bas prix, qui varient avec la nature des produits que fournit chaque localité. Le tableau suivant représente la moyenne des analyses de bouteilles de bonne qualité, du Borde-

	COGNAC	BORDEAUX	CHAMPAGNE	RIVE-DE-GIER
Silice	62,54	61,75	61,90	59,00
Soude	4,73	4,10	6,16	4,50
Potasse	0,94	»	1,13	2,85
Chaux	20,47	19,60	17,95	21,00
Magnésie	5,41	4,55	6,38	0,30
Alumine	4,42	7,10	4,41	11,00
Peroxyde de fer	1 34	2,70	1,85	1,00
Manganèse	»	0,11	»	0,50
Acide sulfurique	0,10	0,09	0,17	»
	99,95	100,00	99,95	100,15

[*VERNEUIL.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

lais et de la Champagne; elles indiquent l'emploi de sables argileux, de calcaires magnésiens, de sulfate de soude et quelquefois de laitiers de hauts fourneaux et de roches feldspathiques.

La composition suivante peut être considérée comme un type moyen pour la fabrication du verre à bouteilles :

Sable de rivière	100
Calcaire	10
Marne	10
Sulfate de soude	10

Une équipe de travail comprend le maître, le grand garçon et un gamin. Ce dernier chauffe le nez de la canne et cueille le verre en deux fois, puis passe la canne au grand garçon qui achève le cueillage et marbre le verre, en roulant la masse sur le *marbre* ou plaque de fonte plane, pour le centrer en lui laissant prendre l'état pâteux, il souffle légèrement pour déboucher la canne (A), en laissant couler un peu le verre pour former le col (B); il termine ainsi la paraison qu'il réchauffe à l'ouvreau et apporte ensuite au maître. Celui-ci souffle pour former le corps de la bouteille et l'introduit dans le moule (C) où elle prend son diamètre. Le fond étant réchauffé, le grand garçon vient, à l'aide d'un *pontil*, c'est-à-dire une petite quantité de verre cueilli à l'extrémité d'une tige de fer (A), repousser le fond de la bouteille et le fixer : on le détache alors de la canne par le contact d'un fer froid et il ne reste plus qu'à former la bague du col à l'aide d'un peu de verre pris au bout d'une cordeline, à réchauffer et à régulariser le bord du col ou goulot avec le plat des fers, en roulant sur les bardelles du banc. La bouteille est portée au four à recuire par le gamin qui la détache du pontil à l'aide d'une légère secousse.

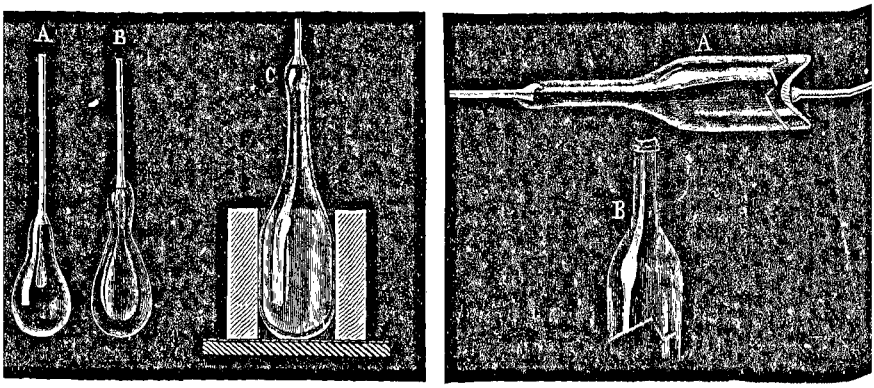


Fig. 12.

Pour fabriquer une bouteille à l'aide du moule à charnières, représenté figure 13, la paraison est introduite au centre du moule, après que le gamin y a jeté quelques copeaux ou plumettes, et animée d'un mouve-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ment de rotation pendant le soufflage, afin d'éviter l'introduction du verre dans les joints du moule ; il existe aussi des moules présentant un mouvement de rotation qui évite à l'ouvrier cette partie la plus fatigante de la fabrication.

Les bouteilles pour le madère, le rhum, la parfumerie, la pharmacie, etc., sont obtenues par le même procédé ; lorsqu'on n'a pas recours à l'empontillage, elles sont saisies par le bas pour réchauffer le col à l'ouvreau à l'aide d'une pince spéciale ou *sabot* (fig. 14).

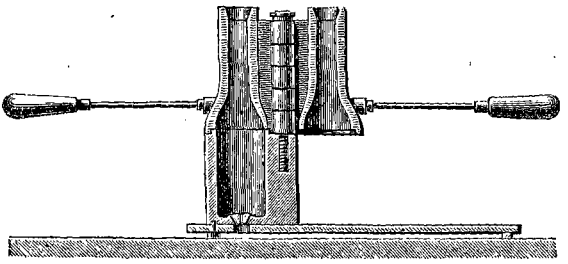


Fig. 13.

Les bonbonnes de 20 à 25 litres, qui servent au transport des acides, les cloches de jardin se fabriquent également dans les verreries à bouteilles.

Les nombreuses tentatives, faites en vue de réaliser la fabrication mécanique des bouteilles, viennent de recevoir leur adoption définitive dans l'industrie, par l'application du procédé Cl. Boucher. Dans cette machine (fig. 15), le verre cueilli à la cordeline est versé dans le moule mesureur, chauffé vers 700°, placé au-dessus du moule de bague *e* ; l'ouvrier mouleur laisse aussitôt arriver l'air comprimé qui force la bague de la bouteille à s'y mouler exactement : le moule mesureur, étant maintenant retourné de haut en bas et enlevé, l'ébauche, retenue seulement par la bague, s'allonge à l'air libre en forme de poche *y*, maintenue par le godet *c* et elle est immédiatement entourée du moule intermédiaire *b*, dans lequel le col va se former définitivement en laissant, à la partie inférieure de l'ébauche, qui y prend des dimensions notablement moindres que celles de la bouteille terminée, encore assez de chaleur pour pouvoir pénétrer à fond dans le moule finisseur *d*, rapidement substitué au moule intermédiaire et dans lequel la bouteille prend sa forme et son volume définitifs.

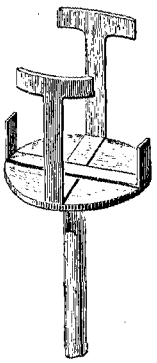


Fig. 14.

La substitution des différents moules, employés successivement, n'est possible que grâce à un léger glaçage de la surface du verre opéré par insufflation d'air comprimé à l'aide d'une fourche perforée, d'abord sur le col, pour lui permettre de résister au poids de l'ébauche, puis par le contact de la base de cette ébauche avec le godet froid *c*, qui donne une rigidité suffisante à sa surface. La perforation du goulot s'opère, dès que le verre est placé dans le moule mesureur, par l'introduction automatique d'un mandrin qui se retire presque aussitôt, pour permettre l'admission

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

de l'air comprimé. Cette machine remarquable, tant au point de vue de la perfection des produits obtenus, qu'à celui de l'hygiène de l'ouvrier, est adoptée dans un grand nombre de verreries et permet de prévoir bientôt la substitution complète de cette fabrication mécanique, aux pro-

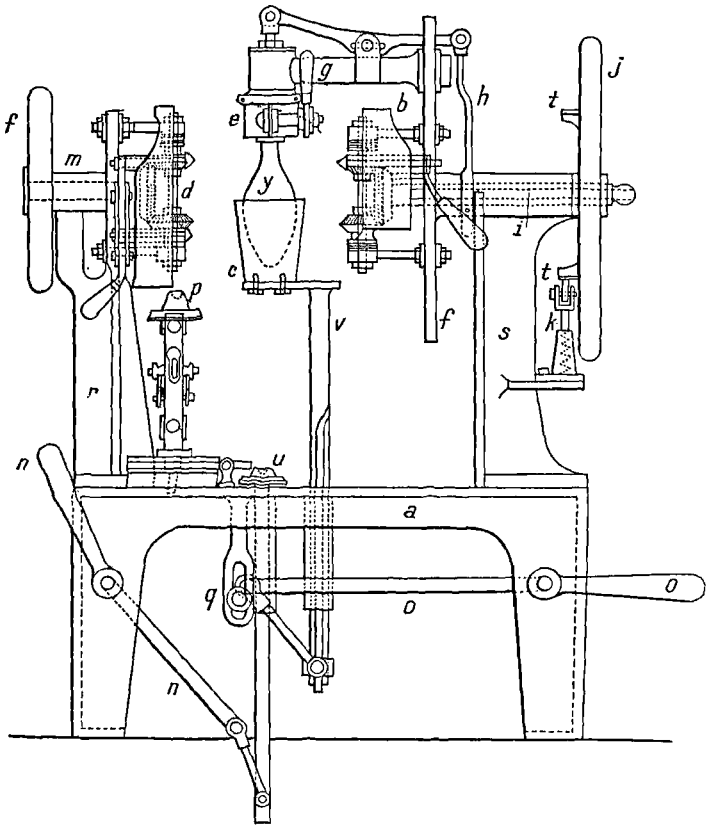


Fig. 15.

cédés ordinaires. La fabrication d'une bouteille dure, dans ces conditions, 40 secondes.

Procédé Sievert. — Un nouveau procédé de soufflage a été récemment inventé par Sievert, de Dresde ([28]). Il consiste à produire économiquement des récipients pour l'industrie chimique, dont le volume atteint et dépasse 1^{m3}, des baignoires, des jarres, etc., en versant à la poche la quantité de verre voulue sur un plateau en fer percé d'un grand nombre de petits trous amenant de l'air comprimé. L'épaisse galette de verre est régularisée par un châssis extérieur qui délimite le contour du vase à produire et porte une rainure dans laquelle s'engage le verre pour le maintenir

([28]) La verrerie au xxe siècle. Henrivaux, 259.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

pendant la seconde phase de l'opération. Lorsque la masse a pris la consistance suffisante, le plateau est retourné et l'on admet l'air comprimé, pendant que le verre est maintenu à sa partie inférieure par un plateau, qui monte ou descend, suivant les phases du travail et permet, sans l'emploi d'aucun moule, d'obtenir un récipient dont les deux faces possèdent le poli du verre soufflé.

Verre à vitre. — Les vitres, retrouvées dans les ruines de Pompéi, représentent le plus ancien témoignage de l'emploi du verre pour garnir les fenêtres. D'après Bontemps, ces vitres, dont la composition est presque identique à celle employée de nos jours, étaient obtenues par coulage. C'est vers le IVe siècle que l'usage des vitres se répandit dans les demeures luxueuses, mais ce n'est que sous Louis XIV qu'il devint général. On les fabriquait soit par le soufflage en plateaux, soit par le procédé des cylindres ou manchons. Ce dernier mode de fabrication, conservé en Italie et en Bohême, était complètement abandonné en France au XVIIIe siècle, lorsque Drolinvaux fonda la célèbre verrerie de Saint-Quirin d'où dérivèrent toutes les autres verreries françaises. Au contraire, la fabrication des vitres par le procédé des plateaux est aujourd'hui abandonnée.

Soufflage des manchons. — La composition du verre à vitre, variable avec chaque usine, est renfermée dans les limites suivantes :

Sable	100
Sulfate de soude	33 à 42
Charbon	1,5 à 4
Carbonate de chaux	25 » à 40
Oxyde de manganèse	0,500
Acide arsénieux	0,500

On ajoute à ce mélange une quantité plus ou moins grande de groisils. Pour obtenir du verre à vitre extra blanc, il faut remplacer, dans cette composition, le sulfate de soude par une quantité équivalente de carbonate et supprimer le charbon.

Le tise froid étant terminé, l'ouvrier cueille, en deux ou trois fois, 700 à 800 grammes de verre, arrondit la masse dans la cavité d'un bloc en bois humide, souffle dans la canne pour la déboucher et augmente la paraison par des cueillages successifs de manière à obtenir les 5 kilogrammes de verre nécessaires à la formation d'un manchon ordinaire; tournant alors sa paraison dans le bloc, il lui donne la forme d'une poire allongée en soufflant légèrement pour former la calotte du manchon; il réchauffe alors la boule épaisse, en la portant devant l'ouvreau, puis il souffle en balançant la canne, de manière à former un cylindre d'un diamètre égal par la combinaison de ces deux opérations (fig. 16).

Pour ouvrir le manchon, il suffit de réchauffer son extrémité et de souffler, ou de le percer avec une tige de fer, de régulariser l'ouverture avec les ciseaux et d'achever l'extension de la calotte pour l'amener à faire suite à la portion cylindrique, en le pressant avec la palette pendant que la canne tourne rapidement sur les bardelles du banc. Le cylindre

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ouvert, étant déposé sur un chevalet en bois, est détaché de la canne par le contact d'une tige de fer froid sur le col; si le verre n'a que 1 à 2 millimètres d'épaisseur, il est inutile de le recuire; au-dessus de cette épaisseur, il doit passer à l'arche de recuisson pendant un quart d'heure. Un ouvrier habile peut souffler et ouvrir une dizaine de ces manchons à l'heure.

La séparation de la calotte supérieure, ou bonnet, s'opère le plus souvent en entourant sa base d'un fil de verre très chaud tiré à la cordeline, puis, après quelques secondes de contact, l'ouvrier enlève ce cordon et pose, au même endroit, un fer froid légèrement mouillé en déterminant ainsi une fente qui suit la place chauffée par le cordon. On peut aussi, pour arriver au même but, présenter, en tournant, la base du bonnet devant une fente étroite d'où s'échappe une lame de gaz chauds émanant d'un chalumeau et déterminer la rupture, suivant la ligne chauffée, par le contact d'un corps froid.

Avant de porter le manchon dans le four à étendre, il faut le fendre

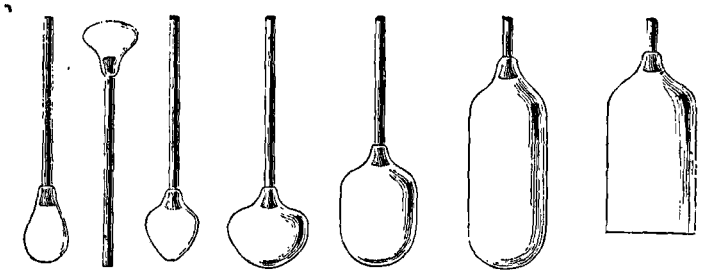


Fig. 16.

suivant une génératrice soit en promenant, suivant cette ligne, l'extrémité d'un fer rouge et déterminant la rupture ultérieure par l'apposition d'une goutte d'eau, soit, mieux, à l'aide d'un diamant.

L'étendage rationnel des manchons doit s'opérer d'une manière continue, les fours actuels à étendre comportent donc deux parties : le four à étendre et l'arche de recuisson. Le manchon à étendre est présenté dans la partie antérieure du four où sa température s'élève progressivement; il passe, de là, sur la table à étendre A, portée sur un chariot roulant sur rails et formée d'une pierre en terre réfractaire à surface très plane, sur laquelle est placée une feuille de verre saupoudrée de sulfure d'antimoine, nommée *lagre*, un peu plus grande que les manchons à étendre et permettant mieux que la terre réfractaire de conserver le poli de la vitre. La fente, étant placée en l'air, le manchon s'affaisse bientôt et l'étendeur le développe à l'aide d'une tige de fer, puis le polit et le dresse avec une forte tige de bois humide emmanchée à l'extrémité d'un ringard; on roule alors le chariot en B, puis en D, tandis que la seconde pierre à étendre C est roulée pour remplacer la pierre A sur

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

laquelle on étend un second manchon. On enlève alors la feuille qui a pris en D assez de consistance pour passer dans le four à recuire et la pierre D, ramenée en C, permet un travail ininterrompu (fig. 17).

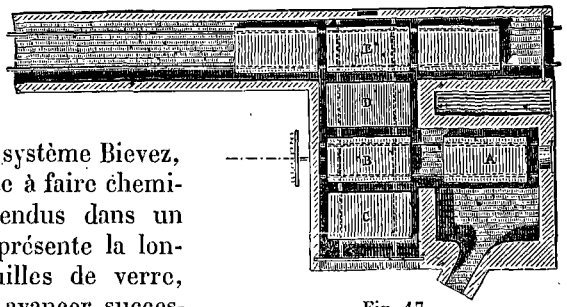
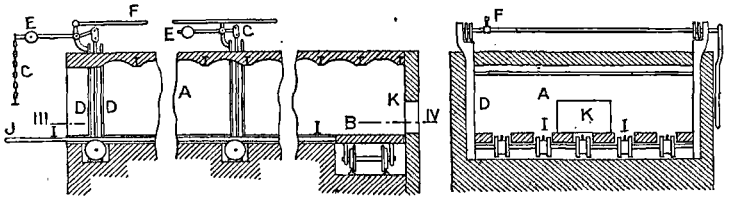


Fig. 17.

Le principe du four de recuisson, du système Bievez, chauffé au gaz, consiste à faire cheminer les manchons étendus dans un four à refroidir qui présente la longueur de 15 à 20 feuilles de verre, de manière à les faire avancer successivement vers la partie froide. A cet effet, la sole du four est formée d'une série de dalles réfractaires laissant entre elles, à intervalles réguliers dans le sens longitudinal, des espaces vides dans lesquels se logent des tringles I présentant la longueur totale du four. Dans des intervalles perpendiculaires, au sens de ces tringles, se



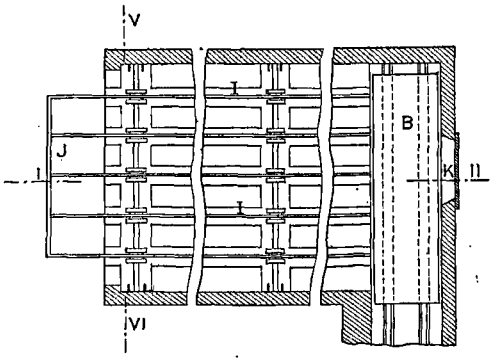


Fig. 18.

logent des axes mobiles portant des galets H qui permettent de soulever les tringles et, avec elles, les vitres reposant sur la sole. Si, à un moment donné, on entraîne toutes les tringles, en tirant d'une quantité égale à la longueur d'une feuille de verre la traverse J qui la relie, les feuilles parcourront successivement le même trajet et sortiront, après vingt minutes de séjour, dans un état parfait de recuisson (fig. 18). Pour obtenir par soufflage les vitres cannelées qui ne permettent que le passage de la lumière diffuse, il suffit de former la paraison du manchon dans un moule cannelé, dont les sillons demeureront sur la surface extérieure du cylindre pendant toute la suite du travail.

[VERNEUIL.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Les globes cylindriques, destinés à préserver les objets de la poussière, ne sont que des manchons dont on a séparé le bonnet, à l'aide d'un diamant monté sur un chariot mobile.

Pour obtenir les cylindres ovales, c'est-à-dire aplatis seulement en avant et en arrière, on souffle le cylindre entre deux madriers en bois de peuplier; les cylindres carrés, aplatis sur quatre faces, sont soufflés dans un moule formé par quatre madriers; ils doivent être soigneusement recuits.

Glaces soufflées. — Venise fut le berceau de la découverte de la fabrication des miroirs et en conserva longtemps le monopole; ces glaces étaient soufflées en manchons ultérieurement étendus, suivant les procédés décrits pour la fabrication des vitres, elles étaient ensuite polies et étamées. On fabrique encore actuellement, suivant la méthode des Vénitiens, des glaces soufflées en Angleterre et en Bohême, où l'on est parvenu à souffler des glaces ayant $2^m,25$ sur $1^m,10$, ce qui représente une paraison de 45 à 50 kilogrammes de verre. En général, les glaces soufflées sont de dimensions beaucoup plus restreintes; elles sont d'une qualité médiocre, aussi cette fabrication ne se maintient que parce qu'elle n'exige pas les capitaux considérables nécessaires à la fondation d'une glacerie. Ce sont des glaces minces soufflées, fabriquées généralement en Angleterre, qui sont employées comme supports de la couche sensible dans les clichés photographiques.

Gobeletterie. — Par son éclat et son excessive blancheur, le verre de Bohême, ou de potasse et de chaux, est, après le cristal, le plus beau de tous les verres; il n'est employé que pour la gobeletterie fine. D'après Peligot ([29]), la composition, employée dans une verrerie, située près de Gratzen, est formée de :

Quartz pulvérisé	100
Carbonate de potasse	32
Chaux éteinte	17
Acide arsénieux	3
Oxyde de manganèse	1

à laquelle on ajoute quelquefois 2 à 4 parties de minium et de salpêtre, et la moitié ou le tiers du poids total en groisils.

Ce verre, difficile à fondre, et beaucoup plus raide que le verre de soude, n'est pas épontillé dans la fabrication dite de Bohême, caractérisée aussi par l'usage du moule en bois qui a le grand avantage de ne pas rayer le verre. Pour fabriquer un vase à précipiter, la paraison, simplement arrondie à la palette, est introduite dans un moule en bois où elle prend la forme A (fig. 19); elle est séparée du nez de la canne par le contact d'un fer froid, puis, lorsque la pièce est refroidie, elle est séparée de sa calotte en la tournant, suivant la ligne choisie, sur une barre de fer rouge B, et touchée en un point avec le doigt mouillé. Généralement, le bord est régularisé à la roue; pour le reborder au

([29]) Peligot. Le verre, 374; C. R. 22-547-1846.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

feu, l'évaser et former le bec, on saisit le vase, par sa partie inférieure, dans une pince spéciale (sabot) (fig. 14); on le ramollit à l'ouvreau, on le façonne sur le banc, puis il est recuit.

Le verre blanc, ou demi-cristal, employé aussi en gobeletterie fine est formé de produits de choix. Il est à base de soude et de potasse, mais

Fig. 19.

on tend généralement à le fondre avec le carbonate de soude seul. Dans la verrerie de Trélon (Nord), la composition est formée de :

Sable	100
Carbonate de soude	33
Chaux éteinte	25
Manganèse	0,5

à laquelle on peut ajouter quelques centièmes de minium. Ce verre est employé pour la fabrication de la *topetterie* fine, comprenant les fioles de pharmacie et de parfumerie, pour celle des verres, gobelets, verres de lampe, verrerie de chimie, ballons, cornues, tubes, etc.

Ces mêmes objets, fabriqués aussi en verre demi-blanc, quelquefois même verdâtre (verre à pivette), lorsque les produits sont un peu ferrugineux, sont cueillis dans un verre au sulfate de soude, tel que celui-ci :

Sable	100
Sulfate de soude	55
Chaux éteinte	25
Charbon	3

La fabrication d'une cornue nous montrera comment l'ouvrier pose

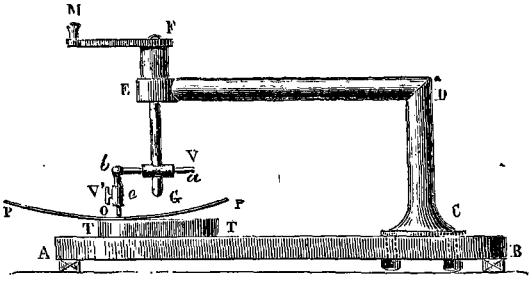


Fig. 20.

une tubulure : la paraison se conduit comme celle d'une bouteille, en formant le col de la cornue par le balancement de la canne; il réchauffe alors l'extrémité qui doit devenir la panse, y souffle un ballon, puis inclinant la canne à 45°, l'embouchure en bas, il laisse couler la panse qui

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

prend sa place définitive. Pour former la tubulure, le gamin pose, à la cordeline, sur l'endroit choisi, une petite masse de verre très chaude, puis tire rapidement, ce qui produit à la fois l'ouverture de la cornue et la formation de la tubulure, par la pénétration de l'air dans la masse rapportée; il ne reste plus qu'à couper et à ajouter la bague qui doit terminer la tubulure.

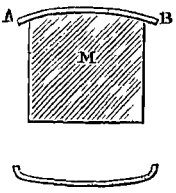


Fig. 21.

Les verres de montre et les bobèches se découpent à l'aide d'une *tournette*, armée d'un diamant O (fig. 20), dans des boules minces d'un très grand diamètre (1 mètre à 1m,50), soufflées à l'air comprimé; pour les verres de montre, le biseau qui doit s'encastrer dans le drageoir de la montre est formé par une usure sur la meule de grès; pour recevoir sa forme définitive, la lame légèrement concave, ainsi obtenue, est ramollie au moufle, placée sur le moule en fonte M et *capuchonnée* avec une calotte conique en bois qui rabat les bords ainsi que l'indique la figure 21.

Verre trempé. — La fragilité du verre coulé dans l'eau froide, mise en évidence dans les larmes bataviques qui se pulvérisent dès que l'on brise ou que l'on dissout leur portion moyenne, ou col, ne permettait pas de prévoir les très intéressants résultats obtenus par de la Bastie [50], dans la trempe du verre produite entre certaines limites de température. Il montra que la fragilité du verre est extrêmement diminuée lorsqu'on le plonge, après l'avoir porté à une température voisine de son point de ramollissement, dans un bain convenable tel qu'un mélange de suif, d'huile, de cire ou de résine, chauffé à une température qui varie de 60 à 120 degrés, pour le cristal, et de 150 à 300 degrés, pour le verre ordinaire.

C'est en gobeletterie, dans le cas des pièces largement ouvertes, que cette opération délicate s'applique avec le moins de difficultés. L'ouvrier réchauffe sa pièce à l'ouvreau aussi également que possible et la plonge dans le bain chaud, aussitôt recouvert pour en éviter l'inflammation, remplaçant par cette trempe le recuit qui, d'ordinaire, termine sa façon. Lorsque les pièces sont convenablement refroidies avec le bain qui les renferme, elles sont égouttées à l'étuve et dégraissées à la soude; elles peuvent alors être soumises à la taille comme le verre non trempé, mais elles ont perdu la faculté d'être coupées au diamant. Les vitres ainsi trempées résistent absolument à la grêle, les verres de lampe acquièrent une résistance beaucoup plus grande aux brusques changements de température, et l'on admet, en général, que la résistance du verre est au moins quadruplée par cette opération; par contre, si cette résistance a été vaincue, l'objet se brise comme une larme batavique en se pulvérisant.

[50] De la Bastie. Brevet du 14 juin 1874; C. R. **92**-194-1881.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Cristal. — Bien que la présence de l'oxyde de plomb ait été signalée dans quelques verres antiques, c'est aux verriers anglais qu'est due la découverte du *flint-glass* ou cristal. Lorsque la houille fut substituée au bois en Angleterre vers 1635, pour la fusion du verre à base de potasse et de chaux, les cendres ferrugineuses du charbon donnèrent au verre une teinte verdâtre qui nécessita l'emploi de pots couverts; la difficulté d'affiner le verre dans ces conditions, sans élever la température à un degré exagéré, fit employer l'oxyde de plomb comme fondant à la place de la chaux et l'on fut ainsi amené à la fabrication du cristal qui est devenu le plus blanc et le plus éclatant de tous les verres. Cette fabrication ne fut introduite en France qu'en 1784 par Lambert, à l'usine de Saint-Cloud. La cristallerie de Baccarat, fondée en 1815, est restée depuis son origine l'une des plus importantes cristalleries du monde.

Le cristal est moins fragile que le verre ordinaire, plus sonore; la longue durée de sa phase pâteuse, sa très faible tendance à la divitrification, permettent de le travailler plus facilement; à froid il est plus tendre, se taille et se polit plus aisément.

En principe, le cristal est formé de 3 parties de silice, 2 de minium, 1 de carbonate de potasse, dont un dixième environ est remplacé par du nitre. Le décolorant, généralement employé, est le manganèse, certaines cristalleries y substituent, dans le même but, l'oxyde de nickel ajouté à la dose de 2 à 3 millionièmes du poids de la composition, dans laquelle n'entrent que des produits de la plus grande pureté. Soit d'après Bontemps :

Sable	100
Minium	66,6
Carbonate de potasse	28 à 30
Nitre	3 à 5
Oxyde de manganèse	0,05
Groisils soigneusement triés	100 à 160

La fusion, qui s'opère toujours en pots couverts, dans les fours chauffés à la houille, a pu revenir à la fusion à pots ouverts, comme à l'époque où l'on employait le bois, dans quelques cristalleries qui sont parvenues à réaliser le chauffage Siemens, en maintenant toujours les flammes au maximum d'oxydation.

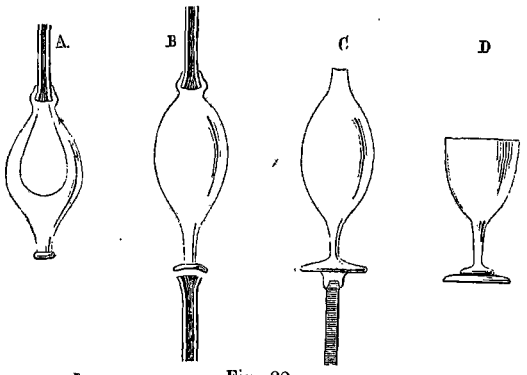


Fig. 22.

La fabrication des objets en cristal s'exécute exactement comme celle des pièces de gobeletterie ; la figure 22 indique les phases principales du façonnage d'un verre

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

en cristal. Le recuit doit être effectué avec beaucoup de soin pour éviter la casse à la taille.

Taille et gravure. — Même lorsqu'elles ne sont pas facettées, toutes les pièces doivent passer à l'atelier de taille pour effacer le pontil. La taille, qui ajoute tant d'éclat aux objets en cristal, comporte trois opérations : l'*ébauche*, le *douci* et le *poli*. On ébauche sur une roue en fonte armée de grès constamment humectée d'eau, le douci s'opère sur une meule mouillée en pierre silicieuse, à grain fin, puis le poli s'obtient sur une meule en bois blanc, formée de rondelles superposées et garnie de pierre ponce humide; un poli plus fin est obtenu sur une meule de liège à l'aide de potée d'étain ou de colcothar.

Le bouchage des flacons à l'émeri s'opère par la rotation du bouchon, monté sur un mandrin, auquel on présente le goulot du flacon que l'ouvrier anime d'un mouvement d'avance et de recul en employant de l'émeri de plus en plus fin.

Le travail artistique de la gravure s'obtient à l'aide de roues verticales de quelques centimètres et même quelques millimètres de diamètre, en acier, en cuivre, en grès et en alliage de plomb et d'étain, armées d'émeri pour mordre et de potée d'étain pour polir.

Gravure chimique. — La gravure du verre, par l'acide fluorhydrique, ne s'est réellement développée qu'après l'application, par Kessler, des procédés d'impression qui présentent des ressources infinies pour la décoration de pièces devant être livrées à très bas prix. Aux anciens procédés qui consistaient à mettre à nu, avec une pointe, le verre recouvert d'un vernis à la cire et à l'essence de térébenthine, dans toutes les parties qui devaient recevoir l'action de l'acide, s'est substitué le procédé d'impression et de décalque qui consiste à graver sur métal ou sur pierre lithographique le dessin représentant les réserves et à imprimer, sur un papier imbibé d'eau de savon, avec une encre formée de 2 parties d'acide stéarique, 3 parties de bitume de Judée, 3 parties d'essence de térébenthine.

On fait un report, ou décalque, sur la pièce de verre et on la soumet pendant quelques heures à l'action de l'acide fluorhydrique, placé dans une cuvette en plomb, animée d'un léger mouvement d'oscillation; dans ce cas, la morsure donne une attaque transparente. La gravure mate s'obtient en mordant avec une solution de fluorure de potassium ou de sodium acidulée par l'acide chlorhydrique. Ce procédé se prête très bien à la décoration, par enlevages successifs, des cristaux formés de deux ou plusieurs couches de verres de couleur superposées, en produisant des effets qui peuvent être très variés, lorsqu'on met à profit la dégradation des teintes.

Gravure au sable. — Un procédé très économique ne donnant, il est vrai, qu'une décoration moins fine que celle obtenue à l'acide, consiste à produire presque instantanément l'usure des parties à dépolir, à

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

l'aide d'un jet de sable entraîné par de l'air comprimé; les réserves sont ménagées par l'application d'un patron en papier, d'un vernis élastique ou d'une feuille mince de caoutchouc.

Glaces. — En laissant à Louis Lucas de Nehou, une place très importante dans la création de l'industrie des glaces, qu'il installa à la manufacture de Saint-Gobain, en 1695, il faut reconnaître qu'un privilège de Louis XIV, en date du 14 décembre 1688, démontre que l'on doit attribuer à Abraham Thévart le mérite d'avoir, le premier, coulé sur une table, laminé, puis recuit, le contenu d'un creuset.

Les travaux de Pelouze ont permis depuis 1850 de substituer le sulfate de soude, presque rigoureusement exempt de fer, au carbonate de soude employé jusque-là comme fondant dans le verre à glaces. La composition de ce verre, d'après Pelouze, est formée de :

Sable	100
Sulfate de soude	37
Calcaire	37
Charbon de bois pulvérisé	2,5
Calcin ou groisils	50 à 100

L'oxyde de manganèse, ne pouvant donner lieu à la formation de la teinte violette en milieu réducteur, il ne pourrait être utilement employé, pour corriger la teinte verte de la glace, que par addition, après la fin complète de la fusion et des réactions.

Les pots, ou cuvettes, employés en glacerie ont une forme elliptique; ils présentent $0^m,75$ à 1 mètre de hauteur avec 6 à 7 centimètres d'épaisseur, contiennent environ 500 kilogrammes de verre fondu et portent, vers le milieu, une rainure extérieure dans laquelle pourront s'engager les tenailles employées à les sortir du four. Le four à 12 cuvettes, du système Boétius, représenté par la figure 23, a fait place aujourd'hui, dans toutes les glaceries, au four Siemens, renfermant 12 à 24 pots; il porte un nombre suffisant de *tuiles d'ouvreau*, mobiles, permettant les enfournements et l'accès de la surface des cuvettes par l'ouverture ou *pigeonnier* qu'elles présentent à leur partie supérieure. Ces portes, levées au moment de la coulée, permettent l'extraction successive des deux pots qu'elles masquent. Lorsque l'affinage est terminé, ce dont on s'assure par une prise de verre à la cordeline, on procède au tise froid en modérant l'arrivée des gaz et en débouchant les pigeonniers pendant une heure ou deux, afin que le verre prenne la consistance voulue pour le coulage qui s'opère au même moment, toutes les vingt-quatre heures.

La tuile d'ouvreau étant levée, le pot est dégagé de son contact avec le siège du four, à l'aide d'une longue pince, saisi dans la rainure par les tenailles et aussitôt porté, à l'aide d'un chariot, vers la table de coulage C; repris par la pince de coulage E, qui fait partie intégrante de la grue roulante D, il est rapidement nettoyé à l'extérieur, au besoin écrémé, puis hissé au-dessus de la table de fonte parfaitement plane et limitée de chaque côté par une réglette ayant l'épaisseur qu'il convient

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

de donner à la glace brute, soit 14 à 19 millimètres. Le rouleau de fonte du poids de 1000 à 1500 kilogrammes, destiné à laminer la masse vitreuse, repose alors à l'extrémité de la table, opposée à l'ouverture de la carcaise B. Les ouvriers saisissent les branches de la pince de coulage et retournent brusquement le pot de manière à verser son contenu sur toute la largeur de la table en avant du rouleau; la cuvette, rapidement éloignée en même temps que les bavures qu'elle entraîne, est ramenée au four, pendant que le rouleau avance régulièrement en laminant le flot de verre et parcourant toute la table, tandis que deux guides ou *mains* empêchent l'excès de verre de déborder sur les réglettes; arrivé à l'extrémité de son parcours, il tombe sur un chariot spécial, placé en contre-bas, et qui permet de l'éloigner aussitôt. On enlève les réglettes avec les bavures qui entraîneraient l'adhérence de la glace à la table, pendant que l'on substitue au rouleau la plate-forme G formant un pont entre la table et la sole de la carcaise placée au même niveau, puis, après quelques secondes d'attente qui permettent à la glace de prendre une rigidité suffisante, elle est rapidement enfournée dans la carcaise ou arche à recuire, préalablement chauffée au rouge sombre et dont la sole, formée de briques à faces soigneusement dressées et encastrées dans du sable, permettra à la glace de recuire en conservant sa planimétrie. Lorsqu'une carcaise, qui renferme généralement deux glaces, est remplie, on lute soigneusement ses ouvertures; les glaces, après quarante-huit heures de recuisson, peuvent être défournées et transportées à l'atelier où elles sont équarries à l'aide d'une roulette d'acier trempé au mercure qui remplace très avantageusement le diamant.

Les opérations du *dégrossissage*, du *douci*, du *savonnage* et du *polissage*, nécessaires pour donner à la glace le parallélisme de ses faces et sa transparence, s'effectuent en faisant usage du sable, de l'émeri et du colcothar, par des procédés entièrement mécaniques.

Verre mince coulé. — Cette fabrication fut créée en Angleterre par J. Hartley pour donner à la vitrerie, la couverture des serres, etc., des glaces minces (4 à 6 millimètres) translucides, très résistantes et permettant l'emploi d'un verre médiocrement affiné et de bas prix. Le procédé suivi consiste à cueillir le verre dans le four à bassin, avec une poche en acier ou en cuivre, et à verser les 25 kilogrammes de verre qu'elle renferme, devant un rouleau gravé, sur une table en fonte, à laminer, puis à soumettre la feuille à la recuisson. On obtient ainsi des dessins variés, très déliés, donnant au verre un effet décoratif très satisfaisant.

Le verre grillagé, ou *verre armé*, destiné à éviter tout danger pouvant résulter de la rupture des vitres par la chute des éclats, s'obtient par le procédé Appert[51], en interposant, entre deux feuilles de verre au moment même de leur fabrication par laminage, un réseau métallique à fils fins et à mailles assez écartées pour ne pas diminuer la transparence du verre.

[51] Appert et Henrivaux. Verre et verrerie, 350.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

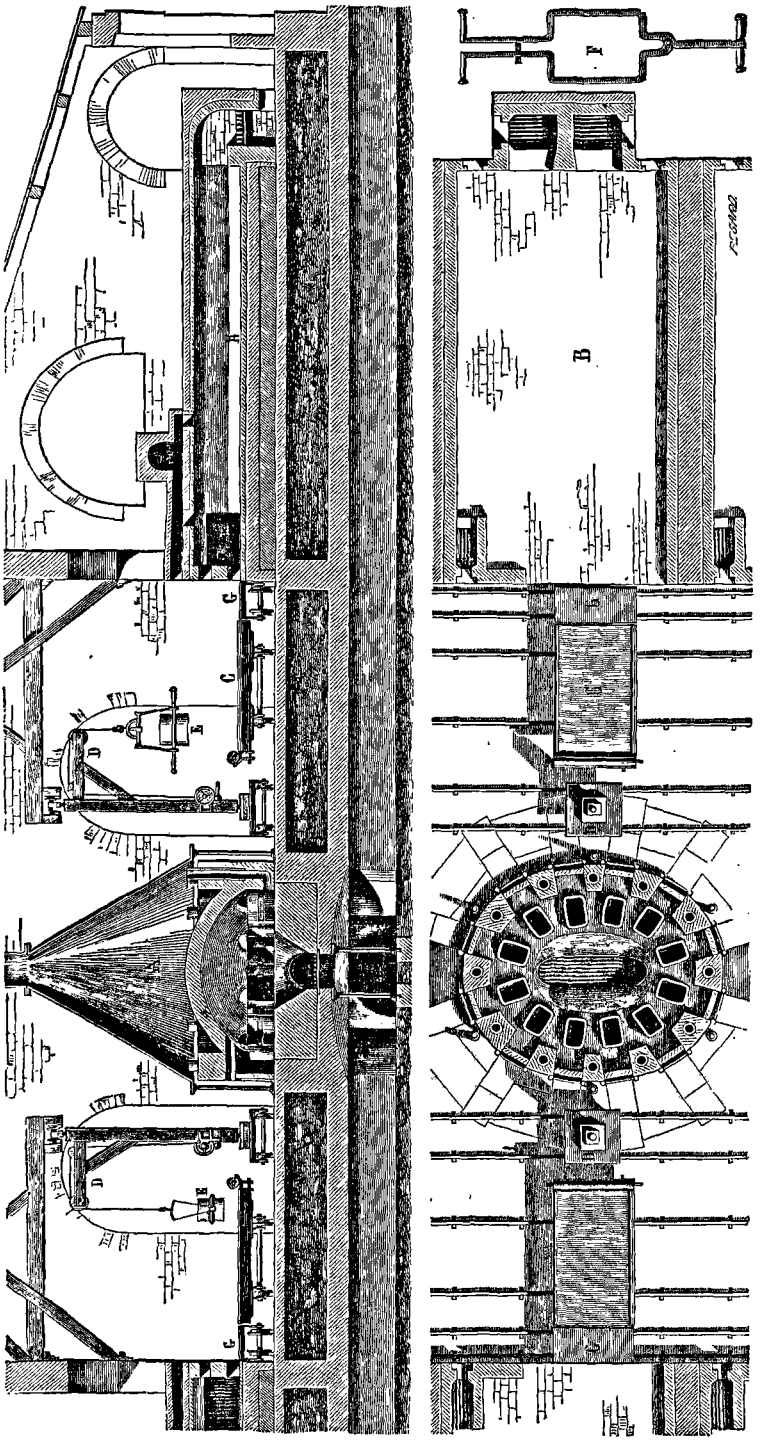


Fig. 25.

[VERNEUIL.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Verre moulé. Dalles, cuves, lentilles de phares. — C'est aussi à L. Appert ([32]) qu'est dû le procédé du moulage méthodique applicable à la confection des tuyaux en verre, des cuves pour piles d'accumulateurs et de toutes pièces analogues, par une méthode qui consiste essentiellement à refouler une masse de verre versée dans un moule, à l'aide d'un noyau ascendant qui se meut dans ce moule et qui présente un diamètre tel qu'il laisse, entre sa surface extérieure et la surface intérieure du moule, l'épaisseur de verre que doit présenter la pièce. Dans le cas de la fabrication d'un tuyau, la sortie complète du noyau à la partie supérieure du moule forme la seconde ouverture du tube: si le tuyau doit être fermé, pour obtenir un vase cylindrique, ou s'il s'agit de la fabrication d'une cuve pour accumulateur, l'excès de verre qui déborde sur le moule est laminé au moment où le noyau, parvenu vers la fin de sa course, laisse encore au-dessus de lui une épaisseur de verre suffisante pour former le fond de la pièce.

La fabrication des dalles, employées pour éclairer les sous-sols, des tuiles de verre, des lentilles à échelons employées dans les phares, s'opère par le coulage à la poche dans des moules en fonte appropriés qui entrent, pour les grandes pièces, dans le four de recuisson avec le verre solidifié qu'ils renferment. C'est par ce procédé que Despret obtint à la glacerie de Jeumont, le miroir du poids de 4 tonnes environ, qui réfléchit la lumière dans le grand sidérostat de l'Exposition de 1900.

Verre d'optique. — La fabrication du verre d'optique est caractérisée par le brassage permettant d'amener le produit à un état parfait d'homogénéité qui se trouve fixé par la solidification de la masse. Le verre est ultérieurement amené à une forme approchée de celle que doit lui donner l'opticien, par l'opération du ramollissage. Les verres, obtenus dans les conditions indiquées jusqu'ici, ceux surtout qui renferment de l'oxyde de plomb, ne sont pas optiquement homogènes; il suffit d'en examiner un fragment à la loupe, sous diverses incidences, pour y apercevoir des stries, ou fils, qui décèlent la présence de régions possédant un indice de réfraction différent de celui des parties voisines et qui traduisent ainsi, avec une extrême sensibilité, des écarts de composition inaccessibles à l'analyse chimique. Avant le succès des recherches de P.-L. Guinand qui parvint, vers 1805 ([33]), à réaliser le brassage, les opticiens trouvaient très difficilement, dans les fonds de gobelets ou de carafes, la matière nécessaire à la construction d'une lentille de 5 pouces de diamètre. Il. Guinand s'associa avec Bontemps en 1827, et c'est de cette époque que date la fabrication régulière du verre optique. Leurs successeurs Ch. Feil, Mantois et Parra, n'ont cessé d'améliorer cette fabrication.

Les compositions suivantes de Flint-glass et de Crown-glass, employées généralement dans la construction des lunettes astronomiques, des objectifs photographiques et des jumelles, sont dues à Bontemps ([34]).

([32]) Appert et Henrivaux. Verre et verrerie, 314. — ([33]) Roux. Das photographische Objectiv. Berlin. 326-1899. — ([34]) Bontemps. Le guide du verrier, 661.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Flint-Glass, densité 3,569 *Indice moyen* = 1,611.		Flint-Glass, densité 3,650 Indice moyen = 1,628.	Crown-Glass, densité 2,42 Indice moyen = 1,5206.	
Sable.	100	100	Sable.	100
Minium	100	105	Carbonate de potasse.	42,66
Carbonate de potasse.	21,5	20	Chaux éteinte.	21,66
Nitre.	5	5	Nitre.	2,22

A partir de 1886, les opticiens eurent à leur disposition des verres nouveaux fabriqués industriellement dans la verrerie fondée par Schott à Iéna et dans lesquels entraient l'acide borique, l'oxyde de zinc, la baryte, le spath fluor, l'oxyde d'antimoine, qui n'avaient pas encore été méthodiquement appliqués à la fabrication du verre d'optique. Ces verres, dont le nombre est devenu considérable, présentent, entre leurs indices de réfraction et leur pouvoir dispersif, des rapports très variés qui ont permis de réaliser de grands progrès dans les qualités des objectifs photographiques ([35]).

Le creuset, devant être ramené à la température ordinaire avec le verre qu'il renferme, ne peut servir qu'une fois et cette fabrication, essentiellement discontinue, ne permet l'application du chauffage au gaz que dans les grandes verreries d'optique dans lesquelles plusieurs fours sont toujours en attente pour recevoir le gaz du gazogène libéré par l'extinction d'un four; ce dernier ne renferme donc, en général, qu'un pot chauffé directement à la houille par un ou deux alandiers. Depuis Bontemps, tous les pots employés en verrerie d'optique sont des pots couverts qui sont d'abord portés au rouge dans une arche à pots, puis introduits dans le four porté à la même température; on forme la garniture du devant des fours et de l'arcade et l'on procède aux enfournements qui exigent 15 à 18 heures. On juge du progrès de l'affinage, qui dure 20 à 30 heures, par le prélèvement d'une *montre* à l'aide d'une cuillère spéciale, et lorsqu'il est jugé parfait, on introduit lentement, dans le pot, le cylindre en terre A (fig. 24), dit *guinand* préalablement chauffé au rouge blanc; il flotte verticalement dans le verre à cause de la cavité qui reçoit le crochet en fer B, soutenu sur une poulie à gorge permettant de lui communiquer les évolutions concentriques donnant lieu à un brassage d'abord rapide, puis peu à peu ralenti à mesure que le verre prend consistance. Lorsqu'on est arrivé à l'état pâteux, on retire le guinand, on abat le feu des grilles pour amener rapidement le pot au rouge sombre, on lute soigneu-

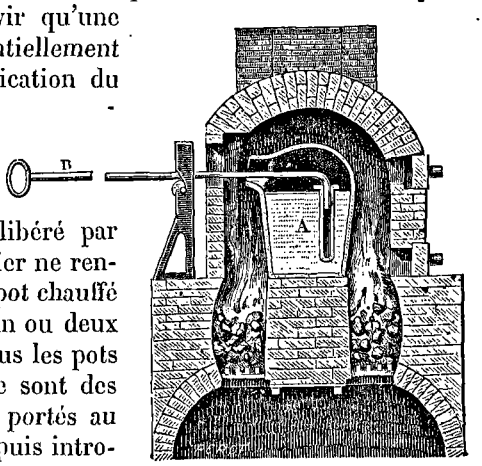


Fig. 24.

([35]) Hovestedt. Jenaer Glass und seine Verwendung in Wissenschaft und Technik. Iéna 1900.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

sement la gueule du pot ainsi que toutes les ouvertures du four et le tout est abandonné au refroidissement pendant plusieurs jours. Le creuset se fendille peu à peu en entraînant la rupture du verre qui se brise, le plus souvent, en nombreux fragments, mais se sépare quelquefois du pot en un seul morceau, ou bloc, permettant d'obtenir une grande lentille. Pour les pièces de dimensions courantes, le choix du verre d'optique consiste à examiner chaque morceau à la loupe et à éliminer, au marteau, les portions défectueuses au point de vue des fils ou des bulles ; il est amené ensuite à la forme d'une plaque carrée, ayant une épaisseur voisine de celle des lentilles qu'elle devra former, par un ramollissage à l'arche dans un moule en terre saupoudré de talc ; on polit enfin ces plaques sur deux faces parallèles permettant de juger de leur pureté. S'il s'agit d'un bloc volumineux, donnant l'espoir de réaliser un grand disque, on procède à une série de ramollissages combinés de manière à amener, vers la surface, les parties défectueuses que l'on élimine successivement jusqu'à l'obtention du disque final qui doit être entièrement exempt de fils. Les difficultés de ramollissage et les risques d'éclatement, croissant très vite avec le poids du bloc primitif, les grands disques restent encore, malgré les progrès réalisés, des pièces extrêmement rares et coûteuses. Le plus grand objectif, obtenu jusqu'ici, est formé de deux lentilles (Crown et Flint) qui atteignent $1^m,25$ de diamètre (Mantois).

Les prismes et la plupart des petites lentilles sont moulés, après ramollissage, à l'aide d'une presse spéciale et amenés à une forme très approchée de celle qu'ils doivent prendre par le travail de l'opticien.

Aux défauts qui constituent les tares du verre ordinaire, il faut ajouter, pour le verre d'optique, celui qui résulte de la trempe, facilement reconnaissable par l'examen à l'aide d'un prisme de Nicol ; c'est par un recuit très prolongé et maintenu dans des limites convenables de température, que l'on arrive à faire disparaître la presque totalité de la trempe qui a constitué, pendant longtemps, l'une des plus grandes difficultés à surmonter dans la fabrication des grands disques astronomiques.

Le *verre de quartz* [36], préparé d'abord par Gaudin sous forme de fils employés comme filaments de suspension ou comme réticules dans les appareils de physique, a pu être, dans ces dernières années, travaillé régulièrement au chalumeau oxhydrique et obtenu, sous forme de tubes, de ballons, d'ampoules, de réservoirs thermométriques, etc. Le quartz préalablement chauffé vers 600°, pour pouvoir subir sans décrépitation le travail ultérieur, est façonné vers 1800°. Par sa résistance aux très hautes températures, par son très faible coefficient de dilatation (dix-sept fois plus petit que celui du platine) et par sa transparence pour les rayons ultra-violets, le verre de quartz est appelé à rendre les plus grands services.

[36] Dufour. C. R. **130**-775-1900. A. Gautier. C. R. **130**-816-1900. — Arndt. Zeitr. f. Electrochemie. **8**-861-1902. — Hutton. Amer. Electroch. Soc. 1902. — Heraus. Congrès de chimie appliquée. Berlin, 1903 ; Zeitr. f. Electrochemie. **9**-847-1903.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le strass [37] est un Flint glass plus ou moins riche en oxyde de plomb; sa grande réfringence permet de l'employer pour imiter les feux du diamant. On ajoute souvent à son éclat en argentant la culasse de la pierre taillée, par le procédé suivi pour l'argenture des glaces.

Le rubis s'imite avec le pourpre de Cassius ajouté à la composition du strass, l'émeraude, avec l'oxyde de cuivre et l'oxyde de chrome, le saphir, avec l'oxyde de cobalt, l'améthyste, avec les oxydes de manganèse et de cobalt.

L'aventurine est un verre non plombeux parsemé d'une infinité de petits cristaux tétraédriques de cuivre. Sa fabrication, longtemps tenue secrète à Murano, a été retrouvée par Frémy [38], puis par Hautefeuille : elle consiste à précipiter le métal, d'abord à l'état de silicate de cuivre dans le verre, par l'addition d'oxyde de fer des battitures ou de fer métallique. L'éclat de l'aventurine de chrome est dû aux cristaux d'oxyde qu'elle renferme (Pelouze) [39]. La variété des verres de couleur est infinie [40] ; le lecteur trouvera dans le Guide du verrier de Bontemps, qui demeure toujours, en verrerie, l'ouvrage fondamental à consulter, un grand nombre de compositions sûres qui ne peuvent trouver place ici.

VERNEUIL,
Docteur ès sciences.

[37] DOUAULT-WIELAND. An. Ch. Ph. (2)-**14**-57-1820. — [38] FRÉMY. C. R. **22**-339-1846. — [39] PELOUZE. C. R. **61**-615-1865. — [40] P. FLAMM. Le verrier du XIXe siècle. E. Lacroix. Paris 1865.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

TERRES RARES

GÉNÉRALITÉS

Définition. — Les terres rares forment un groupe d'éléments fort nombreux et toujours associés dans la nature.

Ces corps appartiennent au groupe analytique de l'alumine et du chrome. D'autre part, l'insolubilité de leurs oxalates en liqueur neutre ou légèrement acide, ainsi du reste qu'un grand nombre de leurs propriétés chimiques, les rapprochent beaucoup du groupe des métaux alcalino-terreux. Nous verrons qu'ils se rapprochent également du bismuth.

Mais la principale caractéristique des terres rares est l'extraordinaire analogie que ces corps présentent entre eux. De tous les éléments, ce sont ceux dont les séparations présentent les difficultés les plus grandes. Il n'existe d'ailleurs pour les séparer aucune méthode quantitative et il n'y a pas, dans toute la chimie, d'éléments aussi voisins coexistant en plus grand nombre dans les espèces minéralogiques d'où l'on peut les extraire.

On comprend que, dans ces conditions, la liste des éléments rares ait subi de multiples fluctuations. Les dédoublements de substances considérées comme espèces définies, les erreurs et les hypothèses ont rendu fort obscure l'histoire des terres rares. Aujourd'hui, cette étude est loin d'être achevée et il est probable que l'énumération actuelle de ces éléments est appelée à subir, dans l'avenir, de nombreuses modifications.

Les métaux rares les mieux connus sont :

Le cérium Ce — le lanthane La — le néodyme Nd — le praséodyme Pr — le samarium Sm — le gadolinum Gd — l'yttrium Y — l'ytterbium Yb.

A cette liste déjà longue, il nous faudra ajouter un certain nombre d'espèces non isolées, mais définies depuis longtemps déjà par quelques caractères spectroscopiques, et enfin quelques éléments nouveaux dont l'histoire est réduite à leur isolement récent.

État naturel. — Il y a quelques années, la présence des minéraux renfermant des terres rares n'était guère signalée qu'en Suède, à Bastnaës, à Ytterby, en Norvège, à Brewik, à Hitteroë, à Arendal, dans l'Oural, à Miask. Mais, bien que ces gisements renferment des espèces minéralogiques très variées, les minéraux y sont peu abondants. Noyés dans les granits, les gneiss, les feldspaths, leur extraction est extrêmement pénible.

Du jour où Auer de Welsbach proposa l'application des terres rares à l'incandescence par le gaz, leurs minerais acquirent brusquement une grande importance industrielle, et l'on en trouva des gisements un peu partout.

Les gisements les plus considérables d'où l'on extrait presque exclusi-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

vement les terres rares sont ceux des sables monazités de la Caroline du Nord, de l'Idaho et du Brésil. Au Texas, en Australie, en Tasmanie, etc., on exploite aujourd'hui, pour cette industrie, de nombreux gisements de minéraux divers.

Le nombre des espèces minéralogiques qui renferment des terres rares est considérable. Ce sont principalement des silicates, des titanates, des zirconates, des tantalates et des phosphates. Les terres rares y sont généralement accompagnées de la chaux, de l'alumine, de l'oxyde de fer, de la glucine, de la thorine, de l'urane, du fluor et de l'hélium.

Ces minéraux sont principalement :

La *cérite* (1) ou *cérérite*. C'est un hydrosilicate renfermant 60 pour 100 environ d'oxydes rares où dominent les terres du groupe cérique. On la trouve assez abondamment dans le gneiss de Bastnaës (Suède).

La *gadolinite* (2). Hydrosilicate renfermant 40 à 60 pour 100 d'oxydes rares où dominent les terres du groupe yttrique. Elle se trouve à Ytterby (Suède), à Brewig (Norvège), à Llano (Texas), à Bluffton (Colorado) (3).

L'*orthite* (4) que l'on désigne sous des noms divers (*cérine, bagrationite, uralorthite* (5), *bucklandite*) et sa variété la *muromontite*. Silicates complexes renfermant 10 à 20 pour 100 d'oxydes rares où dominent les terres du groupe cérique. On les trouve en Suède, en Norvège, dans l'Oural et la Sibérie.

La *samarskite* (6), désignée encore sous les noms d'*uranotantale, uranoniobite, yttrotantalite* (7), *yttroilménite, yttrocolumbite*. C'est un tantaloniobate renfermant environ 15 pour 100 d'oxydes rares où dominent les terres du groupe de l'yttria. On la trouve à Miask (Oural) et dans la Caroline du Nord (États-Unis).

L'*æschynite* (8) est un fluo-titano-niobate renfermant environ 40 pour 100 d'oxydes rares où dominent les terres du groupe cérique. Elle se trouve à Miask (Oural).

L'*euxénite* (9) est un hydro-titano-niobate renfermant des proportions de terres rares variant de 20 à 50 pour 100. Les terres yttriques dominent dans ce minéral qu'on trouve à Hitteroë, Arendal, Morefpar (Norvège).

La *keilhauïte* ou *yttrotitanite* (10) est un silico-titanate d'Yttria (Norvège).

(1) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **107**-631-1859; Hisinger. An. Ch. Ph. (2)-**10**-264-1819; Kjerulf. An. Chem. Pharm. Lieb. **87**-12-1853; Stolba. Jahresb. 1441-1880. — (2) Rammelsberg. Sitz. Akad. Berlin 549-1887 Descloizeaux. An. Min. (7)-**1**-157-1871; Humpidge et Burney. J. Chem. Soc. **35**-111-1879; Genth. Am. J. Sc. (3)-**38**-198-1889; Tschernick. J. Soc. Ph. Ch. russe. **32**-252-1900. — (3) Hidden et Makinstoch. Am. J. Sc. (3)-**38**-474-1889. — (4) Brogger. Z. Kryst. **16**-68-1890; Engtrom. Z. Kryst. **3**-191-1879; Von Rath. An. Ph. Chem. Pogg. **138**-115-1869; Von Rath. An. Ph. Chem. Pogg. **144**-563-1871. — (5) Hermann. J. prakt. Chem. **23**-273-1841. — (6) Zschau. Am. J. Sc. (2)-**15**-441-1852; Nordenskjold. An. Ph. Chem. Pogg. **101**-625-1857; Blomstrand. Jahresb. Min. **2**-44-1889; Allen. Am. J. Sc. (3)-**14**-150-1877; Hoffmann. Am. J. Sc. (3)-**24**-475-1882; Tschernick. J. Soc. Ph. Ch. Russe. **34**-653-1902. — (7) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **150**-198-1873. — (8) Marignac. Bibl. Genève **29**-265-1867. — (9) Rammelsberg. Sitz. Akad. Berlin 428-1871; Seamon. Chem. N. **46**-205-1882. — (10) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **106**-296-1859. —

[*G. URBAIN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le *fluocérite* ou *fluocérine* est un fluorure de cérium (Suède).

L'*yttrocérite* [11] ou *yttrocalcite* est un fluorure de calcium, cérium et yttrium que l'on trouve en Suède et à Amity (États-Unis).

La *fergusonite* [12-9], nommée encore *tyrite* [15] ou *bragite*, est un niobate complexe riche en cérium que l'on trouve au Farewell (Groenland), à Brewig et à Ytterby (Norvège).

L'*eucolyte* [14] et sa variété l'*eudialyte* [15] sont des silico-zirconates complexes riches en terres du groupe cérique (Norvège).

La *monazite* [16], que l'on désigne encore sous les noms de *mengite*, *urdite*, *érémite*, *edwarsite* [17], est un phosphate de thorium et de terres rares. On la trouve à Slataoust (Ilmen), à Arendal, à Ryfilke (Norvège), à Schuttenhofen, à Pesek (Bohême), en Cornouailles, en Virginie, dans les sables de la Caroline, etc.

La *mosandrite* [18] est un hydro-silico-titanate complexe riche en terres rares du groupe cérique. On la trouve à Brewig (Norvège).

Le *xénotime* [19-18] est un phosphate d'yttria que l'on trouve à Hitteroë, à Ytterby (Suède), dans la vallée de Brunen (Saint-Gothard).

On peut ajouter certaines espèces minéralogiques plus rares que les précédentes.

La *lanthanite* [19-20], la *carbocérite*, la *tangérite* sont des carbonates. La *parisite* [21] et l'*hamartite* [22] sont des fluo-carbonates. L'*annérodite*, la *sipylite* [23], la *rogersite* et la *kochélite* sont des niobates. L'*archeïsite* et l'*arrhénite* sont des silico-tantalates. La *tschewkinite* [24] est un silico-titanate. L'*auerlite* est un phospho-silicate. La *cappélénite* est un silico-borate. La *michaëlsonite*, l'*yttrialite* [25], la *kaïnosite* [26], l'*allanite* [27], la *tritomite* [28], l'*erdmannite* [29] sont des silicates. La *caryocérite* est un

(11) Rammelsberg. Ber. Chem. Gesell. **3**-857-1870. — (12) Rammelsberg. Sitz. Akad. Berlin 406-1871. — (13) Potyka. An. Ph. Chem. Pogg. **107**-590-1859. — (14) Damour. C. R. **43**-1197 1856. — (15) Rammelsberg. Sitz. Akad. Berlin 441-1886. — (16) Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **49**-223-1840; Am. J. Sc. (2)-**42**-420-1866; Breithaupt. Schweigger's J. **55**-501-1829; Damour et Descloizeaux. An. Ph. Ch. (5)-**51**-445-1857; Jeremejew. Z. Kryst. **1**-598-1877; Descloizeaux. B. Soc. Min. **4**-57-1881; Penfield. Am. J. Sc. (3)-**24**-250-1882; Scharizer. Z. Kryst. **12**-255-1886; Derby. Am. J. Sc. **37**-109-1889; Hidden. Am. J. Sc. (3)-**32**-207-1886; Genth. Am. J. Sc. (3)-**38**-203-1889; Penfield et Sperry. Am. J. Sc. (3)-**36**-322-1888. — (17) Shepard. Am. J. Sc. (1)-**32**-162-1887. — (18) Berlin. An. Ph. Chem. Pogg. **88**-156-1853; Brögger. Z. Kryst. **16**-68-1890. — (19) Smith. Am. J. Sc. (2)-**18**-377-1854. — (20) Smith. Am. J. Sc. (2)-**16**-250-1853; Genth. Am. J. Sc. (2)-**23**-415-1857; Blake. Am. J. Sc. (2)-**26**-245-1858. — (21) Bunsen. An. Chem. Pharm. Lieb. **56**-147-1845; Damour et Deville. C. R. **59**-270-1864. — (22) Nordenskjold. An. Ph. Chem. Pogg. **136**-628-1869. — (23) Mallet. Am. J. Sc. (3)-**14**-397-1877. — (24) Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **62**-591-1844; Kerstex. An. Ph. Chem. Pogg. **63**-135-1844; Damour. B. Soc. Géol. **19**-550-1862; Price. Am. Chem. J. **10**-58-1888; Eakins. Am. J. Sc. (3)-**42**-56-1891. — (25) Hidden et Mackinstosh. Am. J. Sc. (3)-**38**-474-1889; Hillebrand. Am. J. Sc. (4)-**13**-145-1902. — (26) Nordenskjold. C. R. **103**-795-1886. — (27) Hisinger. Afhandl. Fys. Kem. Min. **4**-527-1815; Haidinger. Proc. Roy. Soc. **10**-271-1825; Stromeyer. An. Ph. Chem. Pogg. **32**-288-1834; Breithaupt. An. Ph. Chem. Pogg. **62**-275-1844; Credner. An. Ph. Chem. Pogg. **79**-144-1850; Damour et Descloizeaux. An. Ch. Ph. (3)-**59**-357-1860; Kessler. An. Ph. Chem. Pogg. **119**-218-1863; Page. Chem. N. **46**-195-1882; Hermann. J. prakt. Chem. **88**-199-1863; Dunnington. Am. Chem. J. **4**-139-1882; Koënig. Proc. Acad. Phil. 105-1882; Memminger. Am. Chem. J. **7**-177-1885; Iddings et Cross. Am. J. Sc. (3)-**30**-108-1885; Hobbs. Am. J. Sc. (3)-**38**-225-1889; Genth. Am. J. Sc. (3)-**40**-118-1890. — (28) Weibye et Berlin. An. Ph. Chem. Pogg. **79**-299-1850. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

fluo-silico-borate. La *polycrase* [30], la *polymignite*, le *pyrochlore* [31], le *rhabdophane* [32], la *scovellite*, la *turnérite*, la *cryptolite*, la *churchite* [33], la *korarfreïte* [34] sont des tantalo-titanates. La *bröggerite*, la *cleveïte*, la *nivénite*, sont des variétés de *pechblende* et la *grothite* un sphène yttrifère.

On a trouvé des terres rares en petites quantités dans un nombre considérable de minéraux divers : la *nohlite*, l'*hillmite*, la *thorite*, la *serpentine* [35] de Suède et de Finlande, l'*apatite* [36], la *strontanite* [37], la *leucophane*, la *mélinophane*, la *staffelite* [38], la *scheelite*, le *zircon* [39], etc.

Les terres rares sont du reste très disséminées dans la nature. Cossa [40] a observé leur présence dans les os, dans les cendres du hêtre, de l'orge et du tabac. Schïaparelli et Perroni, dans les cendres du résidu de l'évaporation de l'urine d'homme.

Crookes [42] a reconnu la présence de l'yttria par l'examen des spectres de phosphorescence dans la pérafskite, la calcite, le gypse, le zircon, la blende gallifère, l'anglesite, l'harmatome, la magnésite, l'oolite, la célestine, le corail et l'eau de mer.

Phipson [43] considère les granits norvégiens comme une véritable source de terres rares.

Dans le spectre solaire, Young [44], Lockeyer, Liveing et Dewar [45] ont observé des lignes qui coïncident avec celles de l'yttrium, de l'erbium, du cérium et du lanthane. D'après Hutchins et Holden [46] la présence du cérium et celle du lanthane seraient douteuses dans le soleil.

Historique. — En 1751, Cronstedt [47] découvrit la cérite dans une mine de Bastnaës, et en 1784 Bergmann et d'Elhuyar [48], confondant les terres rares avec la chaux, publièrent une analyse incorrecte de ce minéral.

En 1794, Gadolin [49] découvrit les terres rares dans un minéral noir et pesant qui fut appelé depuis gadolinite et qu'Arrhénius avait trouvé six ans auparavant aux environs d'Ytterby. Après la découverte de la glucine, Ekeberg [50], examinant de nouveau la gadolinite d'Ytterby, sépara cet oxyde des terres rares qui l'accompagnaient dans les produits de Gadolin. Il donna à ces terres le nom d'*yttria*. Il [51] retrouva l'yttria unie

[29] Berlin. An. Ph. Chem. Pogg. **88**-160-1853 ; Damour. An. Ch. Ph. (5)-**12**-405-1877. — [30] Rammelsberg. Sitz. Akad. Berlin 425-1871. — [31] Hermann. J. prakt. Chem. **50**-187-1850 ; Rammelsberg. Sitz. Akad. Berlin 183-1871. — [32] Lecoq de Boisbaudran. C. R. **86**-1028-1878 ; Hartley. J. Chem. Soc. **41**-202-1882. — [33] Williams. Chem. N. **12**-183-1865. — [34] Radominsky. B. Soc. Ch. (2)-**21**-293-1874. — [35] Lyncheli. Sv. Vet. Akad. Handl. 181-1826. — [36] Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **84**-303-1851 ; De Luna. C. R. **63**-220-1866. — [37] Becquerel. C. R. **102**-106-1886. — [38] Cossa. C. R. **87**-377-1878 ; Gazzet. Ch. Ital. **9**-118-1879 ; Hörner. Chem. N. **28**-282-1873. — [39] Bergmann. An. Ph. Chem. Pogg. **105**-118-1858. — [40] Cossa. Atti Ac. Lincei 79-1878. — [42] Crookes. Proc. Roy. Soc. 18 juin 1885. — [43] Phipson. Chem. N. **73**-145-1896. — [44] Young. Am. J. Sc. (3)-**4**-356-1872 ; Lockeyer. Proc. Roy. Soc. **21**-512-1873 ; **27**-282-1878. — [45] Liveing et Dewar. Proc. Roy. Soc. **33**-428-1883. — [46] Hutchins et Holden. Am. J. Sc. (3)-**34**-451-1887. — [47] Cronstedt. Sv. Vet. Akad. Handl. 227-1751. — [48] Bergmann et d'Elhuyar. Sv. Vet. Akad. Handl. 121-1784. — [49] Gadolin. Sv. Vet. Akad. Handl. 137-1794. — [50] Ekeberg. An Crell's. **2**-63-1799. — [51] Ekeberg. Sv. Vet.

[*G. URBAIN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

au tantale qu'il découvrit dans un autre minéral noir d'ytterby auquel il donna le nom d'yttrotantalite.

En 1804, le *cérium* était découvert dans la cérite simultanément par Klaproth (52) en Allemagne, par Berzélius et Hisinger (53) en Suède. Klaproth nomma son oxyde *terre ochroïte* à cause de sa couleur. Berzélius et Hisinger nommèrent *cérium* le nouvel élément.

Aussitôt après, Vauquelin (54) reprenait le travail de Klaproth et confirmait la découverte de Klaproth et de Berzélius et Hisinger. En 1805 (55) il analysa la cérite et entreprit l'étude des sels de cérium. En 1808, T. Allen (56) supposait que l'allanite était identique à la gadolinite; en 1810, Thomson (57) analysa l'allanite et Hisinger (58) la cérite.

En 1814, Berzélius et Gahn (59) séparèrent l'oxyde de cérium de l'yttria.

Depuis cette époque, jusqu'à celle où Mosander décrivit ses célèbres travaux, de nombreuses recherches furent publiées sur le cérium et les minéraux qui en renferment. Toutes ces recherches ont été faites nécessairement avec des matériaux fort impurs.

L'oxyde de cérium de cette époque correspond à ce que nous appelons aujourd'hui le *groupe cérique* et l'yttria au *groupe yttrique*.

Histoire des terres du groupe cérique. — Cérium. — En 1839, Mosander (60) annonça que l'oxyde de cérium était un mélange de deux corps, l'oxyde de cérium vrai et le *lanthane*.

En 1842, le même auteur (61) trouva, dans l'oxyde de cérium, un nouvel oxyde auquel il donna le nom de *didyme*.

C'est donc en 1842 que le cérium fut réellement séparé par Mosander des autres oxydes qui l'accompagnent. Cependant, depuis cette époque, l'identité du cérium fut plusieurs fois mise en doute.

En 1868, Wolf (62), qui détermina l'équivalent du cérium, émit l'opinion que ce corps était un mélange.

En 1895, Schutzenberger (63), constatant que le poids atomique du cérium, déterminé par divers auteurs, variait dans des limites trop larges pour que les écarts puissent être attribués à des erreurs d'analyse, reprit l'idée de Wolf. Il constata que le cérium, préparé par la méthode de Debray, méthode considérée à cette époque comme donnant du cérium pur, pouvait être fractionné et que les poids atomiques variaient entre les fractions extrêmes de 139,4 à 135,2. La même année, Brauner (64) publia des résultats analogues. Il appela provisoirement oxyde de métacérium le peroxyde de couleur brune et réserva le nom d'oxyde de cérium au peroxyde moins coloré. Toutefois, les poids atomiques, observés par

Akad. Handl. 68-1802. — (52) Klaproth. Sitz. Akad. Berlin 155-1804. — (53) Berzélius et Hisinger. An. Ch. Ph. **50**-245-1804. — (54) Vauquelin. An. Ch. Ph. **50**-140-1804. — (55) Vauquelin. An. Ch. Ph. **54**-28-1805. — (56) Allen. Proc. Roy. Soc. **6**-345-1808. — (57) Thomson. Proc. Roy. Soc. **6**-384-1808. — (58) Hisinger. Afh. Fys. Kem. Min. **3**-283-1810. — (59) Berzélius et Gahn. Afh. Fys. Kem. Min. **4**-217-1814. — (60) Mosander. An. Ch. Ph. (3)-**11**-464-1844. — (61) Mosander. An. Chem. Pharm. Lieb. **44**-125-1842. — (62) Wolf. Am. J. Sc. (2)-**46**-55-1868. — (63) Schutzenberger. C. R. **120**-665-1895; **120**-962-1895. — (64) Brauner. Chem. N. **71**-285-1895. — (65) Schutzenberger et Boudouard. C. R. **124**-481

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

les deux auteurs, ne concordent pas. Les chiffres de Brauner sont plus élevés pour le méta-cérium que pour le cérium et Schutzenberger obtint des résultats inverses.

Deux ans plus tard, Schutzenberger et Boudouard [65] décrivent trois ceriums de poids atomiques 138, 148 et 157. Wyrouboff et Verneuil [66] interprètent ces résultats en incriminant la méthode de Debray qui ne donne pas du cérium pur, mais un mélange de thorium, cérium et de terres yttriques. Les ceriums de poids atomiques faibles sont des mélanges de cérium et d'yttria, les ceriums de poids atomiques forts sont des mélanges de cérium et de thorium. Ils décrivirent une méthode de préparation du cérium pur et leur méthode de mesure du poids atomique de cet élément dont ils trouvèrent l'équivalent constant à 0,2 ou 0,3 pour 100 près. Après la mort de Schutzenberger, Boudouard [67] effectua une série de déterminations de poids atomiques du cérium dont il avait éliminé la thorine et l'yttria. Il trouva encore des nombres variables. A la suite d'une polémique entre cet auteur et Wyrouboff et Verneuil [68-69-70-71], il semble bien que ces derniers aient raison et que le cérium ait été identifié à lui-même définitivement, Brauner n'ayant pas maintenu l'existence de son méta-cérium. Il en est de même pour les essais de fractionnement poursuivis par Moissan au four électrique [71 a].

Lanthane. — L'histoire du lanthane est la même que celle du cérium. Depuis sa découverte, par Mosander, dans l'ancien oxyde de cérium, son équivalent fut déterminé par plusieurs auteurs, tels que Marignac, Brauner et Cleve, et les nombres qu'ils obtinrent sont trop voisins pour que l'on puisse en déduire l'existence de plusieurs lanthanes. En 1883, Cleve [72], dans un travail important, fractionna le lanthane sans obtenir de variations de son poids atomique.

Cependant, en 1895, Schutzenberger [73], séparant le lanthane du didyme par une méthode analogue à celle que Debray proposa pour l'isolement du cérium, obtint des terres dont le poids atomique élémentaire variait entre 138 et 135. Il pensa qu'il était légitime de conclure à l'existence de deux lanthanes. Brauner et Frantisek Pavlicek [74] reprirent cette question et établirent que les lanthanes de poids atomiques faibles sont toujours souillés d'yttria. Ils déterminèrent le poids atomique du lanthane pur et les nombres qu'ils obtinrent sont si resserrés et si voisins de ceux de Harry C. Jones [75] que l'on peut considérer l'identité du lanthane comme un fait définitivement acquis.

Ancien didyme. — Le didyme, séparé en 1842 du cérium, par Mosander, était un mélange complexe. Malgré les nouvelles recherches de Mosander [76] et celles de Bonaparte [77], Hermann [78], en 1845, mit son

1897. — [66] Wyrouboff et Verneuil. B. Soc. Ch. (3)-**17**-679-1897. — [67] Boudouard. C. R. **125**-772-1897. — [68] Wyrouboff et Verneuil. C. R. **125**-950-1897. — [69] Boudouard. C. R. **125**-1096-1897. — [70] Wyrouboff et Verneuil. C. R. **125**-1180-1897. — [71] Boudouard. B. Soc. Ch. (3)-**19**-59-1898. — [71 a] Moissan. C. R. **126**-357-1896. — [72] Cleve. B. Soc. Ch. (2)-**39**-151-1883. — [73] Schutzenberger. C. R. **120**-1143-1895. — [74] Brauner et Pavlicek. J. Chem. Soc. **81**-1243-1902. — [75] Harry C. Jones. Am. Chem. J. **28**-25-1902. — [76] Mosander.

[G. URBAIN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

existence en doute. En 1849, Marignac ([79]) affirme l'existence du didyme et détermine son poids atomique. L'hétérogénéité du didyme ne fut pas soupçonnée par des savants, tels que : Marignac, Cleve, Bunsen, Nilson, etc..., qui ont étudié ses sels, déterminé son poids atomique, observé son spectre. Et ce ne fut qu'en 1878 que Delafontaine ([80]) annonça que le didyme renfermait une substance nouvelle, qu'il nomma *décipium*, caractérisée par un spectre d'absorption particulier.

En 1879, Lecoq de Boisbaudran ([81-82]) et J. L. Smith annoncèrent que le didyme de la samarskite contenait une terre nouvelle, dont les solutions présentaient un spectre d'absorption caractéristique. L'une des bandes de ce spectre coïncidait avec la bande $\lambda = 416$ du décipium. Lecoq de Boisbaudran ([83]) parvint à isoler la terre nouvelle, à laquelle il donna le nom d'oxyde de *samarium*. Outre son spectre d'absorption particulier, cet oxyde était caractérisé par sa basicité plus faible que celle du didyme.

En 1880, Delafontaine ([84]), poursuivant ses recherches sur le décipium, en décrivit les sels comme incolores et donna pour poids atomique de cet élément le nombre 171.

D'autre part, Marignac ([85]), en fractionnant les terres yttriques, isola deux substances qu'il représenta par les notations y_α et y_β.

y_β présentait un spectre d'absorption identique au spectre du samarium; ses sels avaient une couleur jaune caractéristique et le poids atomique de l'élément correspondant était 149,4.

Le samarium était donc distinct du décipium, puisque leurs poids atomiques étaient très différents, ainsi que la couleur de leurs sels, malgré la coïncidence d'une bande de leurs deux spectres d'absorption.

En 1881, Delafontaine trouva que son décipium était un mélange de samarium de poids atomique 151,5 et d'un autre élément de poids atomique 171, pour lequel il réserva le nom de décipium. Il revendiqua, d'ailleurs, la découverte du samarium, et affirma que Lecoq de Boisbaudran n'aurait obtenu qu'un mélange analogue au sien. Tout ce qui précède prouve bien que si la complexité du didyme fut soupçonnée par Delafontaine, le samarium fut réellement découvert par Lecoq de Boisbaudran, car la terre de Delafontaine ne renfermait évidemment qu'une trace de cet élément.

On admet généralement que le décipium de Delafontaine est identique au y_α de Marignac, qui depuis a reçu le nom de gadolinium, bien que le décipium ait un poids atomique très supérieur à celui du gadolinium : $Gd = 156$. L'histoire du décipium se limitant à ce qui précède, bien qu'un certain nombre de ses composés ait été décrit, son existence demeure hypothétique.

An. Chem. Pharm. Lieb. **48**-210-1843. — ([77]) Bonaparte. C. R. **16**-1008-1843. — ([78]) Hermann. J. prakt. Chem. **34**-182-1845. — ([79]) Marignac. Ar. Sc. ph. nat. **11**-21-1849. — ([80]) Delafontaine. C. R. **87**-632-1878. — ([81]) Lecoq de Boisbaudran. C. R. **88**-322-1879. — ([82]) Lecoq de Boisbaudran. C. R. **88**-1167-1879. — ([83]) Lecoq de Boisbaudran. C. R. **89**-212-1879. — ([84]) Delafontaine. C. R. **90**-221-1880. — ([85]) Marignac. Ar. Sc. ph. nat. (5)-**3**-415-1880. — ([86]) Cleve. B.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

En 1885, Cleve ([86-87]) prépare du didyme exempt de samarium et détermine son poids atomique. Il montre que ce dernier ne change pas dans des séries de précipitations partielles par l'ammoniaque, ce qui faisait considérer le didyme comme un élément non dédoublable, bien que Brauner ([88]) ait affirmé que le didyme était un mélange où il distinguait Di_α, Di_β et peut-être Di_γ, sans avoir bien montré quels rapports ces constituants pouvaient avoir avec l'ancien didyme. En 1902, Brauner ([89]) rappelle qu'en 1882 il avait observé, dans le spectre d'étincelle d'un lanthane impur de poids atomique élevé : 140,19, les lignes du lanthane, les lignes de l'yttrium et quelques lignes n'appartenant ni à l'un, ni à l'autre de ces éléments. La terre à laquelle ces lignes appartenaient était une base plus faible que le lanthane.

En 1885, Auer von Welsbach ([90]) montra que le didyme est un mélange de deux terres : le *néodyme*, à sels rouges, et le *praséodyme*, à sels verts, ce dernier vraisemblablement identique à la terre, prévue par Brauner. Les deux didymes diffèrent non seulement par la couleur de leurs sels, mais encore par leurs spectres d'étincelle et d'absorption qui sont très différents pour l'un et l'autre corps. Enfin, le praséodyme donne aisément un peroxyde comme le cérium, tandis que le néodyme n'en donne pas par calcination directe de l'oxyde.

En 1886, Crookes ([92]) annonça que les didymes d'Auer sont eux-mêmes complexes. Pour lui, un élément correspond à chaque bande du spectre d'absorption. Il donne à ces éléments hypothétiques le nom de méta-éléments. Par des séries de fractionnements, il a éliminé successivement les méta-éléments du didyme et a obtenu enfin un didyme ne présentant plus que la bande bleue du praséodyme $\lambda = 444$. Il désigna par Di_α le corps auquel appartient cette bande. A la même époque Demarçay ([93-94]) a obtenu des solutions dans lesquelles les bandes $\lambda = 444$ et $\lambda = 469$ étaient d'égale intensité, tandis que dans le spectre d'Auer la bande $\lambda = 444$ présente une intensité bien supérieure à la bande $\lambda = 469$.

D'autre part, si l'on soustrait du spectre d'absorption de l'ancien didyme les spectres du néodyme et du praséodyme d'Auer de Welsbach, on constate qu'il reste deux bandes qui n'appartiennent ni à l'un, ni à l'autre des nouveaux didymes. Crookes admet que ces bandes appartiennent à des corps distincts et Demarçay à un même corps.

H. Becquerel ([95]) considéra aussi les didymes comme complexes, après avoir étudié l'absorption de leurs sels cristallisés en lumière polarisée. Dans les cristaux clinorhombiques, le maximum d'absorption ne correspond pas pour toutes les bandes avec la direction des axes d'élasticité optique. Diverses bandes ou groupes de bandes, présentent des directions anomales d'absorption. Ce phénomène curieux, n'étant pas imposé

Soc. Ch. (2)-**39**-289-1883. — ([87]) Cleve. C. R. **97**-94-1883. — ([88]) Brauner. Monasth. Chem. **3**-486-1882. — ([89]) Brauner. Monasth. Chem. **3**-1-1882. — ([90]) Auer von Welsbach. Monasth. Chem. **6**-477-1885. — ([92]) Crookes. Proc. Roy. Soc. **40**-502-1886. — ([93]) Demarçay. C. R. **102**-1551-1886. — ([94]) Demarçay. C. R. **105**-276-1887. — ([95]) H. Becquerel. C. R. **104**-777-1887; C. R.

[*G. URBAIN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

par la symétrie cristalline, Becquerel l'interpréta par l'hypothèse de la complexité élémentaire des didymes.

En 1887, Krüss et Nilson [96] constatèrent que, dans des minéraux différents ou dans des portions diverses de fractionnement, certaines bandes d'absorption des éléments du didyme présentent des intensités relatives variables et même que certaines d'entre elles font complètement défaut. Ils en conclurent que le néodyme et le praséodyme se composaient d'au moins neuf éléments qu'ils désignèrent par les symboles Di_α, Di_β..., $Di_\varkappa$. Bailey [97] contesta la valeur de leurs arguments. C. M. Thompson [98], Kiesewetter et Krüss [99], Crookes [100] affirmèrent de nouveau que les didymes étaient complexes, et Bettendorf [101], par l'observation des fractions praséodymiques du lanthane, affirma également l'hétérogénéité du praséodyme.

Mais déjà, en 1892, Schottlander [102] critique les conclusions de Krüss et pense que le nombre des composants du didyme est moins grand qu'on ne l'avait supposé, et Auer von Welsbach [103], ayant poursuivi ses recherches avec des quantités considérables de matière, confirma l'homogénéité du praséodyme et du néodyme.

La théorie de Crookes, « une bande, un élément », paraît donc peu probable.

En 1898, Demarçay [104] a préparé de grandes quantités de néodyme parfaitement pur et il a constaté que cet élément ne se fractionne pas.

On peut donc considérer actuellement que le néodyme est un élément parfaitement défini.

D'autre part, la concordance des nombres obtenus indépendamment par Carl von Scheele, qui, en 1898, nia que le praséodyme fût hétérogène [105], et par Harry et C. Jones [106] pour le poids atomique du praséodyme, permet de considérer aussi cet élément comme bien défini.

L'histoire du samarium a passé par les mêmes phases que celles du néodyme et du praséodyme.

En 1885, Cleve [87] prépara de l'oxyde de samarium exempt de didyme et à équivalent constant.

En 1886, Demarçay [108], par une série de fractionnements de terres samarifères, obtint un oxyde, dont les dissolutions ne présentaient plus que deux bandes du samarium : $\lambda = 417$ et $\lambda = 574$. Il [109] désigna provisoirement cette terre par S.

Crookes [110] ayant constaté, en 1885, que le samarium était une impureté constante de l'yttria, telle qu'on la préparait à cette époque, frac-

104-1691-1887. — [96] Krüss et Nilson. Ber. Chem. Gesell. **20**-2134-1887. — [97] Bailey. Ber. Chem. Gesell. **20**-2769-1887. — [98] Thompson. Chem. N. **55**-227-1887. — [99] Kiesewetter et Krüss. Ber. Chem. Gesell. **21**-2310-1888. — [100] Crookes. Chem. N. **60**-27-1889. — [101] Bettendorf. An. Chem. Pharm. Lieb. **256**-159-1890. — [102] Schottlander. Ber. Chem. Gesell. **25**-569-1892. — [103] Auer von Welsbach. Dammer. Handbuch. der anorg. chem. Communication privée **III**-55. — [104] Demarçay. C. R. **126**-1059-1898. — [105] Carl von Scheele. Z. anorg. Chem. **17**-310-1898. — [106] Harry et C. Jones. Am. Chem. J. **20**-545-1898. — [108] Demarçay. C. R. **102**-1551-1886. — [109] Demarçay. C. R. **104**-580-1887. — [110] Crookes. C. R. **100**-1380-1885. — [111] Crookes. Proc. Roy. Soc. **40**-502-1886. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

tionna l'yttria samarifère et suivit les progrès de ses fractionnements par l'examen des spectres de phosphorescence. A la suite de cette étude, il [111] admit que le samarium se composait de plusieurs méta-éléments correspondant aux trois bandes de phosphorescence caractéristiques. Une quatrième bande anomale [112] lui fit admettre l'existence d'un nouveau composant qu'il désigna par S_δ.

Krüss et Nilson [96] obtinrent des dissolutions qui ne présentaient que la bande $\lambda = 417$ comme le premier décipium de Delafontaine. Ils désignèrent par Sm_α la substance caractérisée par cette bande.

Déjà, en 1891, Bettendorf [114] déclare qu'il n'a pu trouver d'indice permettant de conclure à la complexité du samarium, et que cet élément n'a pas de spectre de phosphorescence cathodique.

En 1892, Lecoq de Boisbaudran [115] fractionna, par l'ammoniaque, la samarine la plus pure de Cleve. Examinant les spectres électriques et les spectres de renversement des diverses fractions qu'il obtint, il observa que, dans les portions les moins basiques, se concentre une terre donnant un spectre électrique, tandis que ce même spectre était à peine visible dans les parties les plus basiques. Il observa, de plus, dans le spectre de renversement, outre les trois bandes habituelles du samarium, une bande de phosphorescence particulière qui présentait son plus vif éclat dans les têtes du fractionnement.

Il appella Z_ε l'élément qui produit le spectre électrique et en particulier la bande $\lambda = 459{,}3$.

Il nomma Z_ξ l'élément correspondant à la bande de phosphorescence $\lambda =$ de 611 à 622.

L'année suivante, il [116] observa que Z_ξ et la raie anomale de Crookes avaient d'étroits rapports et qu'elles augmentaient quand les trois bandes de phosphorescence habituelles du samarium tendaient à diminuer.

Le samarium de Cleve, considéré comme pur, était donc un mélange, mais Demarçay [117], qui en examina les différentes fractions que lui confia Lecoq de Boisbaudran, conclut que la substance à sels jaunes présentait un spectre d'absorption invariable et que, contrairement aux conclusions de ses premières recherches sur le samarium, cet élément ne pouvait être dédoublé en plusieurs substances à spectre d'absorption.

En 1896, Demarçay [118] annonçait, qu'en examinant au spectroscope le samarium de Cléve, il y observa un spectre particulier. Ayant préparé des quantités considérables de terres à samarium, il put séparer approximativement l'élément correspondant à ce spectre, élément intermédiaire entre le samarium et le gadolinium, qu'il désigna provisoirement par la notation Σ. La terre Σ présentait, en solution, un spectre d'absorption nouveau et très faible. Son spectre d'étincelle donnait de puissantes raies et de très nombreuses raies faibles. L'existence simultanée d'un

[112] Crookes. C. R. **102**-1464-1886. — [114] Bettendorf. An. Chem. Pharm. Lieb. **263**-164-1891. — [115] Lecoq de Boisbaudran. C. R. **114**-575-1892. — [116] Lecoq de Boisbaudran. C. R. **116**-611-1893. — [117] Demarçay. C R. **117**-165-1893. — [118] Demarçay. C. R. **122**-

[*G. URBAIN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

faible spectre d'absorption et de raies d'étincelles faibles et nombreuses constituant, dans la spectroscopie des terres rares, un fait anormal, Demarçay [119] admit d'abord que le Σ était un mélange d'au moins deux éléments. Il établit en outre que le Z_ε de Lecoq de Boisbaudran et le Σ sont identiques.

En 1901 [120], il montra que la phosphorescence Z_ζ de Lecoq de Boisbaudran et la bande anomale S_δ de Crookes appartiennent bien au même élément, que celui-ci se confond avec le Σ qu'il considéra définitivement comme un élément unique auquel il donna le nom d'*europium*.

L'ancien samarium était donc un mélange de samarium vrai et d'europium.

Demarçay prépara d'ailleurs plusieurs kilogrammes de samarine pure. Il la sépara de plusieurs kilogrammes de néodyme, en réduisant les portions intermédiaires à une vingtaine de grammes. Il en conclut qu'il n'existe pas d'élément intermédiaire entre le néodyme et le samarium. Le samarium, exempt de néodyme et d'europium, ne se fractionne pas; son poids atomique est un peu plus faible que celui de l'europium.

Le samarium est donc aujourd'hui un élément bien déterminé.

Histoire des terres du groupe Yttrique. — En 1835, Berlin [121] considérait l'ancienne yttria comme une substance homogène et décrivait ses composés. En 1842, Scheerer [122] constatait que l'oxyde d'yttria, alors de couleur jaune clair, devenait blanc lorsqu'on le chauffait en présence de gaz réducteurs.

A cette occasion, Mosander [123] publia les recherches qu'il avait entreprises sur l'yttria, depuis plusieurs années. Il était arrivé à scinder l'yttria, en trois terres, auxquelles il donna les noms d'*yttria*, *terbine* et *erbine*, rappellant, par là, la provenance de la gadolinite découverte à Ytterby. La nouvelle yttria, de ces trois terres, était la plus basique, ses sels étaient incolores. La terbine était la moins basique, ses sels étaient roses. L'erbine intermédiaire donnait des sels incolores, son oxyde était jaune.

En 1860, Berlin [124], par un procédé nouveau, tenta de séparer les terres de l'yttria. Il n'obtint que l'yttria de Mosander et la substance à sels roses. Il confondit cette dernière avec l'erbine qui cependant donnait des sels incolores. D'ailleurs, depuis cette époque, le nom d'erbine fut réservé à l'oxyde qui donne des sels roses et le nom de terbine à l'oxyde jaune qui donne des sels incolores.

En 1864, Popp [125], reprenant la méthode de Mosander, ne put séparer ni erbine ni terbine, et il affirma que l'yttria était homogène. Il considéra la coloration jaune de l'oxyde intermédiaire de Mosander comme due à la présence du cérium, et la coloration rose des sels de la base la plus faible comme due à la présence du didyme.

728-1896. — [119] Demarçay. C. R. **130**-1469-1900. — [120] Demarçay. C. R. **132**-1484-1901. — [121] Berlin. Sv. Vet. Akad. Handl. 209-1835. — [122] Scheerer. An. Ph. Chem. Pogg. **56**-479-1842. — [123] Mosander. An. Chem. Pharm. Lieb. **48**-210-1843. — [124] Berlin. Forhand. Nat. Kiob. 448-1860 — [125] Popp. An. Chem. Pharm. Lieb. **131**-179-1864. — [126] Dela-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Cependant, la même année, Delafontaine ([120]) confirmait l'existence de la terbine et de l'erbine.

En 1866, Bahr et Bunsen ([127]), en modifiant la méthode de Berlin, scindèrent l'yttria brute en deux termes extrêmes : l'yttria blanche et l'erbine rose. Ils n'obtinrent pas la terbine de Mosander qu'ils considérèrent, ainsi que l'avait annoncé Berlin, comme un mélange de cérium et d'yttria.

En 1875, Cleve et Hoglund ([128]) confirmèrent les recherches de Bahr et Bunsen.

En 1878, L. Smith ([129]) sépara de l'yttria brute une terre se rapprochant de celles du groupe cérique par la faible solubilité de son sulfate potassique. Il considéra cette terre comme nouvelle et lui donna le nom d'oxyde de *mosandrum*. Mais Marignac ([130]) identifia la terre de Smith avec la terbine. Delafontaine ([131]) confirma cette manière de voir. Toutefois, ce n'est qu'en 1886 que la véritable nature du mosandrum fut déterminée par Lecoq de Boisbaudran ([132]) qui y trouva du terbium, du gadolinum, un peu de samarium et des traces de didyme.

Delafontaine ([131 à 133]) et Marignac ([134]) mirent indépendamment hors de doute l'existence de la terbine ; mais Delafontaine admit, en outre, que, dans les fractions intermédiaires entre la terbine et l'yttria, il existait une autre terre de poids atomique inférieur à celui de la terbine et supérieur à celui de l'yttria. Il désigna son élément du nom de *philippium*.

L'histoire du philippium rappelle un peu l'histoire du décipium, du même auteur. Comme ce dernier, le philippium présenta d'abord un spectre d'absorption dont la bande caractéristique était $\lambda = 450$.

Soret ([135]) déclara que le philippium était identique à un élément dont il avait prévu l'existence ([136]) en examinant au spectroscope les terbines de Marignac, et qu'il désigna provisoirement par X. Cleve, qui avait séparé l'X de Soret de l'erbium, et qui donna au nouvel élément le nom d'Holmium ([137]), nia cette identité ([138]). Delafontaine ([84]) maintint d'abord que le philippium et l'holmium étaient réellement identiques, puis il annonça que le philippium n'avait pas de spectre d'absorption ([140]). En 1882, Roscoë ([141]) montra que le philippium n'avait pas un poids atomique constant et qu'il devait être considéré comme un mélange de terbium et d'yttrium. Crookes ([142]) confirma l'opinion de Roscoë. En 1897, Delafontaine ([143]) maintenait encore l'existence du philippium.

L'erreur de Delafontaine n'est pas unique dans l'histoire des terres yttriques. Elle tient à l'insuffisance des méthodes de séparation : un pro-

FONTAINE. Ar. Sc. ph. nat. (2)-**21**-97-1864 ; Ar. Sc. ph. nat. (2)-**22**-50-1865 ; Ar. Sc. ph. nat. (2)-**25**-105-1867. — ([127]) BAHR et BUNSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. **137**-1-1866. — ([128]) CLEVE et HOGLUND. B. Soc. Ch. (2)-**18**-193-1872 ; B. Soc. Ch. (2)-**18**-289-1872. — ([129]) SMITH. C. R. **87**-146-1878. — ([130]) MARIGNAC. Ar. Sc. ph. nat. (2)-**63**-172-1878 ; C. R. **87**-578-1878. — ([131]) DELAFONTAINE. C. R. **87**-559-1878. — ([132]) LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. **102**-647-1886. — ([133]) DELAFONTAINE. Ar. Sc. ph. nat. (2)-**61**-273-1878 (131). — ([134]) MARIGNAC. Ar. Sc. ph. nat. (2)-**61**-283-1878. — ([135]) SORET. C. R. **89**-521-1879. — ([136]) SORET. Ar. Sc. ph. nat. (2)-**63**-99-1878. — ([137]) CLEVE. C. R. **89**-478-1879. — ([138]) CLEVE. C. R. **89**-708-1879. — ([140]) DELAFONTAINE. Ar. Sc. ph. nat. (3)-**3**-246-1880. — ([141]) ROSCOË. Ber. Chem. Gesell. **15**-1274-1882. — ([142]) CROOKES. Ph. T. Roy. Soc. **174**-910-1882. — ([143]) DELAFON-

[*G. URBAIN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

cédé de fractionnement donnant, en général, dans cette série, une limite à partir de laquelle il ne sépare sensiblement plus rien. Ces limites ne doivent pas être confondues avec des éléments nouveaux.

En particulier, il est extrêmement difficile de séparer l'yttria des bases fortes qui l'accompagnent et dont l'équivalent est plus élevé. C'est ainsi que Crookes trouva du samarium dans l'yttria considérée comme pure en 1885. En 1887, Lecoq de Boisbaudran [144] montra que l'yttria, exempte de samarium, est encore souillée de traces de terres du groupe terbique, et que l'on éprouve des difficultés presque insurmontables à la séparer de terres phosphorescentes qu'il appelle Z_α et Z_β.

C'est pour avoir méconnu cette remarque que Schutzenberger et Boudouard [145] admettaient que les terres yttriques ne renfermaient que très peu d'yttrium de poids atomique 89, mais qu'elles renfermaient surtout une terre dont le poids atomique serait voisin de 97. Drossbach [146], à la même époque, pensa avoir isolé une terre analogue de poids atomique voisin de 100. Après avoir montré l'existence d'une limite analogue [147], Urbain [148] établit que toutes ces limites, comme la philippine, sont des mélanges d'yttria vraie et de terres du groupe terbique.

Depuis les travaux de Mosander, l'existence de l'yttrium de poids atomique voisin de 89 ne fut pas mise en doute, mais ses procédés de séparation ont été très perfectionnés dans ces dernières années.

La découverte du spectre de phosphorescence cathodique de l'yttria inspira à Crookes sa théorie des méta-éléments. Par des fractionnements successifs, il pensa, sinon avoir scindé l'yttria en ses méta-éléments, du moins avoir mis leur existence hors de conteste.

Lecoq de Boisbaudran [149] s'éleva contre cette théorie; mais, bien qu'il eût établi que l'yttria pure n'est pas phosphorescente, bien que son opinion ait été appuyée de toute l'autorité de Demarçay, Muthmann et Baur [150] décrivirent encore, en 1900, des spectres de phosphorescence de l'yttrium pur. Mais, Baur et Marc [151] s'étant ralliés à l'opinion de Lecoq de Boisbaudran, on peut considérer, grâce aux recherches de ce dernier, que l'yttrium est un élément bien défini.

Ancienne erbine. — La terre rose que sépara Mosander et qui, depuis, a reçu le nom d'erbine, était un mélange très complexe.

En cherchant à obtenir le philippium de Delafontaine, Marignac [152], en 1878, employant la méthode de fractionnement de Berlin, parvint à séparer, de l'erbine, une substance incolore, sans spectre d'absorption et moins basique que la terre rose. Il lui donna le nom d'*ytterbium*.

En 1879, Nilson [153], qui avait préparé des quantités considérables d'an-

taine. Chem. N. **75**-229-1897. — [144] Lecoq de Boisbaudran. C. R. **103**-627-1886. — [145] Schutzenberger et Boudouard. C. R. **122**-697-1896; C. R. **123**-782-1896. — [146] Drossbach. Ber. Chem. Gesell. **29**-2452-1896. — [147] Urbain et Budischowsky. C. R. **124**-618-1897. — [148] Urbain. C. R. **127**-107-1898. — [149] Lecoq de Boisbaudran. C. R. **103**-413-1886. — [150] Muthmann et Baur. Ber. Chem. Gesell. **33**-1748-1900. — [151] Baur et Marc. Ber. Chem. Gesell. **34**-2460-1901. — [152] Marignac. Ar. Sc. ph. nat. (2)-**64**-87-1878; C. R. **87**-578-1878. — [153] Nilson. C. R. **88**-645-1879. — [154] Soret. Ar. Sc. ph. nat. (3)-**4**-261-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

cienne erbine, répéta les expériences de Marignac et isola, en les poussant plus loin, une nouvelle terre également incolore, moins basique encore que l'ytterbine et différant d'elle par son poids atomique. Le poids atomique de l'ytterbium est 173, celui de la nouvelle terre était 44,5. Nilson donna à son élément le nom de *scandium*.

En 1878, Soret ([156 et 154]) avait observé dans les fractionnements de Marignac une série de bandes qui, jusqu'à cette époque, n'avaient pu être dissociées du spectre d'absorption des sels d'erbium. Il désigna l'élément correspondant par X.

L'année suivante, Cleve ([157]), fractionnant l'erbine exempte d'ytterbine et de scandine, la scinda en trois terres dont les solutions offraient des spectres d'absorption dont la juxtaposition reproduisait celui des solutions de l'ancienne erbine. La terre la moins basique, intermédiaire entre l'ytterbine et l'erbine, reçut le nom d'oxyde de *thulium*, la terre plus basique que l'erbine reçut le nom d'oxyde d'*holmium*. Cleve ([156]) attribua au *nouvel-erbium* le poids atomique 166.

R. Marc ([157]), en 1902, mit en doute l'existence du thulium. Il considéra le corps de Cleve comme un mélange d'ytterbium et d'yttrium, coloré par une trace d'holmium et de terbium. Cet auteur attribue, en effet, au terbium la bande d'absorption $\lambda = 464\text{-}461$. Les arguments de Marc ne semblent pas probants. Récemment Demarçay ([158]) a soupçonné l'existence d'une terre intermédiaire entre l'ytterbium et l'erbium, terre qui ne peut être confondue avec le thulium, et qu'il désigna provisoirement par la notation Θ. Le même auteur pensait qu'il existe également une terre inconnue Ω entre l'holmium et l'erbium.

Soret ([155]) fit remarquer que l'*holmium* et sa terre X sont identiques, ce que Cleve confirma ([158]).

Lecoq de Boisbaudran ([161]) parvint à établir, en 1886, que l'*holmium* était un mélange et qu'on pouvait obtenir des solutions renfermant seulement quatre bandes du spectre d'absorption de l'ancien holmium. Il en conclut que l'holmium se composait de deux corps : l'*holmium vrai* et un nouvel élément, le *dysprosium*. Il conserva le nom d'holmium à la terre possédant les bandes par lesquelles Cleve et Soret caractérisaient plus spécialement leur élément. Aussitôt après la publication de Lecoq de Boisbaudran, Crookes ([111]) annonça qu'il était parvenu à isoler dans ce groupe une substance ne présentant qu'une seule bande du dysprosium $\lambda = 451$. Il est bon de remarquer que le philippium de Delafontaine présentait également cette bande en solution.

Il est difficile d'affirmer, d'après ce qui précède, que l'on peut considérer le dysprosium comme un mélange de deux composants. L'observation de Crookes, relative au dédoublement du dysprosium, ne saurait être encore acceptée sans de nouvelles expériences. On peut admettre que cette question n'est pas résolue.

1880; C. R. **86**-1062-1878. — ([156]) Cleve. C. R. **91**-328-1880. — ([157]) Marc. Ber. Chem. Gesell. **35**-2382-1902. — ([158]) Demarçay. C. R. **131**-387-1900. — ([161]) Lecoq de Boisbau-

[G. URBAIN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

En 1895, Hoffmann et Krüss ([165]) ont fractionné les terres holmiques et ont obtenu un holmium de poids atomique 161,6 se rapprochant beaucoup de l'holmium de Cleve qui a donné comme poids atomique de cet élément le nombre 160. Cet oxyde ne se fractionnait plus ni par précipitation avec le sulfate de potasse, ni par la décomposition pyrogénée des nitrates ; mais un traitement prolongé par l'aniline en liqueurs alcooliques leur a donné des fractions dont les poids atomiques formaient une courbe sinueuse. Ils ont admis que le maximum et le minimum de ces courbes correspondaient à deux nouveaux éléments.

Krüss et Nilson ([96]) annoncèrent l'existence de deux composants de l'erbium, quatre de l'holmium, trois du dysprosium et deux du thulium.

Urbain ([165]) n'a pas observé de variations d'intensité relative, par divers fractionnements, entre les bandes du nouvel-erbium.

Il est nécessaire d'ajouter que toutes ces observations, concernant les spectres d'absorption des terres yttriques, ont toujours porté sur des mélanges. Jamais l'holmium, le dysprosium et probablement l'erbium n'ont été isolés à l'état de pureté. L'identification de ces éléments appartient à l'avenir.

En résumé, de toute la série précédente, les trois éléments dont l'oxyde est blanc : l'yttrium, l'ytterbium et le scandium peuvent seuls être considérés comme définis.

Marignac ne parvint pas à isoler la terbine pure, mais il annonça ([85]) que cet élément était accompagné de deux terres se rapprochant davantage des terres du groupe Cérique. Il parvint à les isoler dans un certain état de pureté et les désigna provisoirement par Y_α et Y_β. Y_β fut identifié au samarium. Marignac confia son Y_α à Lecoq de Boisbaudran ([167]) qui, ayant montré, en 1889, que cette substance renfermait environ 9/10 d'une terre nouvelle, lui donna, avec l'assentiment du célèbre chimiste genevois, le nom de *gadolinium*.

En 1890, Lecoq de Boisbaudran ([168]) fractionna, par l'ammoniaque, le gadolinium de Marignac. Dans les portions les moins basiques s'accumulèrent le samarium et le terbium.

La gadoline est donc une base plus forte que la terbine. Elle s'en distingue par son oxyde incolore qui ne se peroxyde pas par calcination à l'air. Le gadolinium, purifié par Lecoq de Boisbaudran, avait comme poids atomique 156,15 ([169]). D'après cet auteur, la gadoline pure ne donne pas de spectre de phosphorescence, mais un beau spectre d'étincelle ([168]).

Le gadolinium fut ensuite étudié par Bettendorf ([171]) en 1892. Il ne constata point, par fractionnement, de variation de poids atomique de cet élément.

DRAN. C. R. **102**-1003-1886. — ([165]) HOFFMANN et KRÜSS. Z. anorg. Chem. **3**-407-1893. — ([165]) URBAIN. An. Ch. Ph. (7)-**19**-184-1900. — ([167]) LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. **108**-165-1889. — ([168]) LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. **111**-393-1890 ; C. R. **111**-472-1890. — ([169]) LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. **111**-409-1890. — ([171]) BETTENDORF. An. Chem. Pharm.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

En 1896, Demarçay [118] annonça l'existence de la terre Σ : dans les fractions intermédiaires entre le samarium et le gadolinium. D'après lui, toutes les gadolines préparées, avant cette époque, sont souillées d'europium (Σ) et de terbium. Il donna un procédé qui permit d'obtenir la gadoline pure. Il [173] attribue à cet élément le poids atomique 155, qu'il considère comme un peu fort. Le gadolinium doit être considéré aujourd'hui comme un élément bien défini.

En 1885, Lecoq de Boisbaudran [174] trouva que les terbines des portions riches en yttrium montrent un spectre de renversement analogue au spectre de phosphorescence de l'yttria de Crookes. Il pensa que ce spectre caractérisait, non pas les composants hypothétiques de l'yttrium, mais des éléments du groupe terbique qu'il désigna par Z_α et Z_β. En poursuivant le fractionnement de ses terbines, il [175] sépara une terre plus sombre, à laquelle il réserva le nom de terbine, et une terre claire, qui présentait un spectre d'étincelle. Il représenta par Z_γ l'élément auquel appartenait ce spectre. La terre Z_α et la terre Z_γ sont peut-être identiques. Il est également possible que Z_β se confonde avec la terbine vraie [176].

Plus ces mélanges sont riches en terbine, plus les oxydes sont colorés. En 1886, le poids atomique du terbium le plus pur de Lecoq de Boisbaudran était 163,1 [177]; son oxyde était brun très sombre.

Il ressort de ces recherches, qu'indépendamment du gadolinium qui l'accompagne constamment, la terbine vraie est également accompagnée d'une deuxième terre. Enfin, en 1895, Lecoq de Boisbaudran soupçonna, dans ce groupe, la présence d'une troisième terre caractérisée par une bande $\lambda = 487{,}7$. Il représenta cette terre par Z^δ [178].

Les bandes d'absorption du dysprosium accompagnent presque constamment les terbines.

Krüss et Hoffmann [179], qui ont tenté d'isoler la terbine, n'ont obtenu que des mélanges. Il en fut de même de Marc [157 et 180], en 1901. Cet auteur affirme que son mélange renfermait plus de terbine que celui de Lecoq de Boisbaudran. Il paraît ne pas admettre l'existence des autres terres de ce groupe, annoncée par le chimiste français, et il pense que son mélange renfermait de l'ytterbium et de l'yttrium colorés par 1,5 pour 100 environ de terbine. Il est certain que les terres de Lecoq de Boisbaudran ne renfermaient pas d'ytterbium dont la réaction spectroscopique est sensible. D'ailleurs, Marc annonce que les solutions de sa terre avaient une teinte rosée et présentaient une bande d'absorption $\lambda = 464\text{-}461$. Cette bande ne saurait appartenir au terbium comme le pense Marc.

Dans les terres à terbine, Demarçay [183] observa récemment un spectre

Lieb. **270**-376-1892. — [173] Demarçay. C. R. **131**-343-1900. — [174] Lecoq de Boisbaudran. C. R. **100**-1457-1885; C. R. **101**-552-1885; C. R. **101**-588-1885. — [175] Lecoq de Boisbaudran. C. R. **102**-153-1886. — [176] Lecoq de Boisbaudran. C. R. **102**-1536-1886. — [177] Lecoq de Boisbaudran. C. R. **102**-395-1886. — [178] Lecoq de Boisbaudran. C. R. **121**-709-1895. — [179] Krüss et Hoffmann. Z. anorg. Chem. **4**-27-1893. — [180] Marc. Ber. Chem. Gesell. **34**-

[G. URBAIN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

de lignes. Il supposa que ce spectre appartient en propre au terbium, mais, dans le doute, il désigna la terre ainsi caractérisée par Γ.

En 1898, Crookes ([182]) annonça l'existence d'un nouvel élément intermédiaire entre l'yttrium et le terbium. Cet élément est caractérisé par un spectre de phosphorescence particulier, et son poids atomique est voisin de 118. Crookes appela d'abord cette substance *monium*, puis, en 1899, *victorium* ([183]). De nouvelles recherches sont nécessaires pour établir quels rapports présente le victorium avec les terbines de Lecoq de Boisbaudran, et avec la terre Δ de Demarçay.

Ainsi qu'on le voit par cet exposé, il existe un très grand nombre de terres rares et il est difficile, pour un certain nombre d'entre elles, d'affirmer ou de nier leur existence. L'existence de certaines autres paraît hors de doute, mais elles n'ont jamais été isolées, même dans un état très relatif de pureté; d'autres ont été obtenues assez pures, mais en si faible quantité que leur littérature se limite pour ainsi dire à leur isolement. Enfin, certains éléments des terres rares sont définis au même titre que les éléments les plus communs.

De ce nombre sont tous les corps du groupe Cérique, jusques et y compris le samarium. Parmi les terres yttriques, trois seulement sont dans ce cas : l'yttrium, le gadolinium et l'ytterbium.

Extraction des terres rares des minéraux. — Les minéraux auxquels on a le plus souvent recours pour en extraire les terres rares sont : les sables monazités et la cérite pour la préparation des terres du groupe cérique; la gadolinite, le xénotime et la samarskite pour la préparation des terres du groupe yttrique.

On a publié un grand nombre de méthodes pour le traitement de la *cérite* ([65, 75, 165 et 185]). La plus pratique paraît être la suivante : le minéral est finement pulvérisé et mélangé avec de l'acide sulfurique concentré jusqu'à consistance pâteuse. Il se produit spontanément un vif dégagement de chaleur et le mélange devient solide. On le concasse alors en menus grains et l'on chauffe au rouge naissant sans avoir à craindre de décomposer les sulfates formés et pour éliminer l'excès d'acide sulfurique qui pourrait gêner les traitements ultérieurs. Après refroidissement, on pulvérise la masse sèche. On projette la poudre obtenue par petites portions dans l'eau aussi froide que possible afin d'éviter l'hydratation des sulfates, les sulfates hydratés se dissolvant plus difficilement que les sulfates anhydres. On agite constamment pour favoriser la dissolution et éviter des élévations locales de température; on refroidit au besoin par addition de glace. On filtre. On élimine le cuivre, le bismuth, le molybdène, etc... par l'hydrogène sulfuré. A la liqueur filtrée, on ajoute un excès d'une

2460-1901. — ([182]) Crookes. Chem. N. **78**-125-1898. — ([183]) Crookes. Proc. Roy. Soc. **65**-237-1899; Chem. N. **80**-49-1899. — ([185]) Marx. J. Chem. Ph. Schweig. **52**-481-1828; Marignac. Ar. Sc. ph. nat. (1)-**8**-265-1848; Debray. C. R. **96**-828-1883; Bunsen et Jegel. An. Chem. Pharm. Lieb. **105**-40-1858; Arche. Monasth. Chem. **4**-915-1883; Bunsen. An. Ph. Chem. Pogg. **155**-566-1875; Auer von Welsbach. Monasth. Chem. **4**-650-1883; Schutzen-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

solution d'acide oxalique. Le précipité d'oxalate, d'abord caséeux, se transforme ensuite en un précipité lourd, microcristallin, qui peut être lavé aisément par décantation. Les oxalates sont ensuite filtrés et lavés.

La plupart des silicates, en particulier l'*orthite* et la *gadolinite*, peuvent être traités d'une manière analogue.

Cependant, on attaque le plus souvent la *gadolinite* [117] par l'acide chlorhydrique et même par l'acide nitrique. On évapore à sec pour insolubiliser la silice, mais lorsque l'on a de grandes quantités de minerai à traiter, cette dernière opération présente quelques difficultés. Le résidu sec est repris par l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique et les terres rares sont précipitées dans la liqueur filtrée par addition d'acide oxalique.

On peut extraire les terres rares des *sables monazités* en les traitant directement par l'acide sulfurique. La précipitation ultérieure par l'acide oxalique en liqueur légèrement acide élimine bien l'acide phosphorique.

Les niobates, tantalates et titanates [187] comme la *samarskite*, l'*œschynite*, l'*euxénite*, la *fergusonite* s'attaquent bien par fusion du minerai porphyrisé avec quatre fois son poids de bisulfate de potassium dans des capsules de platine ouvertes. La masse fondue est pulvérisée et épuisée par l'eau. La dissolution acide est décantée et additionnée d'ammoniaque qui précipite les terres rares et en même temps les acides rares. Le précipité est repris par un excès d'acide nitrique et la liqueur est soumise à une ébullition prolongée. Cette opération provoque la précipitation des acides rares. Les solutions acides sont décantées et évaporées à siccité. Les nitrates sont repris par l'eau et filtrés. Si la liqueur filtrée est laiteuse, c'est que la précipitation des acides rares n'est pas complète et il faut recommencer le traitement par l'acide nitrique. On sépare finalement les terres rares de la solution des azotates par addition d'acide oxalique.

On peut traiter l'œschynite directement par l'acide sulfurique pour éviter la fusion avec le sulfate acide de potasse qui cesse d'être pratique lorsque l'on opère sur de grandes quantités de ce minéral [183], mais on ne peut éviter le traitement par l'acide nitrique pour l'élimination des acides rares.

On peut attaquer avantageusement les minéraux niobifères par l'acide fluorhydrique [141 et 189]. L'excès d'acide étant éliminé par la chaleur, la masse sèche est ensuite reprise par l'eau et bien lavée. Les fluorures insolubles sont ensuite attaqués par l'acide sulfurique qui les transforme en sulfates. On extrait les terres rares de ces sulfates par la méthode habituelle.

On a proposé quelquefois d'extraire les terres cériques de la solution de leurs sulfates bruts en provoquant la cristallisation de ces sulfates par la chaleur [185], ou mieux en saturant ces solutions par du sulfate de potassium solide. Les terres cériques précipitent alors presque intégralement à l'état de sulfates doubles potassiques. Ces procédés sont plus éccoo-

BERGER. C. R. **124**-481-1897. — [187] NILSON. Ber. Chem. Gesell. **13**-1450-1880; KRÜSS et NILSON. Ber. Chem. Gesell. **20**-1676-1887. — [189] SMITH. Chem. N. **51**-289-1885; Chem.

[G. URBAIN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

miques que la précipitation à l'état d'oxalates ; mais ils laissent les terres yttriques en solution. Pour extraire celles-ci, il faut les précipiter par l'ammoniaque en même temps que le fer, la glucine, etc., et reprendre le précipité par l'acide oxalique. Les oxalates yttriques restent à l'état insoluble.

Séparations des terres rares. — Séparation des terres rares d'avec les autres métaux. — Quel que soit le minéral d'où l'on ait extrait les terres rares, il est nécessaire de transformer ces dernières en oxalates par une précipitation avec l'acide oxalique. Au point de vue analytique, cet acide est le réactif par excellence des terres rares. Il ne faut, toutefois, pas perdre de vue que les oxalates des terres rares, peu solubles en présence d'un excès de réactif, dans les dissolutions renfermant peu d'acides minéraux libres, sont solubles, bien qu'à des degrés divers, dans les différents acides minéraux. Par l'emploi des oxalates alcalins, sans excès, les terres rares sont précipitées intégralement, mais outre que le précipité renferme des alcalis, il retient des alcalino-terreux. Les oxalates des terres rares sont un peu solubles dans les oxalates alcalins.

Plusieurs précipitations par l'acide oxalique sont nécessaires pour séparer les terres rares d'avec les métaux du groupe du fer [66]. On les sépare des métaux des autres groupes analytiques : 1° par l'hydrogène sulfuré qui ne précipite pas les terres rares en liqueur acide ou neutre ; 2° par l'ammoniaque qui précipite les terres rares et laisse en dissolution les métaux alcalino-terreux, et les alcalis.

Séparation des terres rares entre elles. — Nous considérerons le cas le plus général, où, d'une dissolution provenant de l'attaque d'un minerai quelconque, toutes les terres rares ont été précipitées à l'état d'oxalates.

Les oxalates sont transformés en oxydes par simple calcination. D'après F. J. Metzger [192], on peut convertir les oxalates en hydrates par un traitement avec la potasse caustique à l'ébullition.

On peut les transformer directement en nitrates par ébullition avec de l'acide nitrique concentré. En général, les oxydes bruts calcinés se dissolvent aisément soit après attaque par l'acide sulfurique, soit dans les acides nitrique ou chlorhydrique [195]. Toutefois, si le mélange renferme une proportion de cérium supérieure à 50 pour 100, la dissolution dans ces deux derniers acides n'est pas totale [66]. On peut la rendre intégrale dans l'acide nitrique par addition d'eau oxygénée [193]. En présence de ce réactif, l'oxyde cérique se réduit et entre en solution à l'état de nitrate céreux. On peut également dissoudre ces oxydes dans l'acide chlorhydrique par addition d'iodure de potassium. Le cérium se dissout à l'état de chlorure céreux avec formation d'iode libre [196].

N. **51**-504-1885 ; Chem. N. **48**-15-1885. — [192] F. J. Metzger. J. Am. Chem. Soc. **24**-901-1902. — [193] Auer von Welsbach. Monasth. Chem. **5**-508-1884 ; Holzmann. Z. Chem. **5**-668-1882. — [195] Wyrouboff et Verneuil. B. Soc. Ch. (3)-**19**-219-1898. — [196] Bunsen. An.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Extraction de l'oxyde de cérium. — La plupart des méthodes qui ont été proposées pour la séparation du cérium reposent sur la propriété que possède l'oxyde cérique, base faible, de donner des sels basiques insolubles.

Procédé de Wyrouboff et Verneuil ([66, 195 et 197]). — Wyrouboff et Verneuil ont décrit d'abord la méthode suivante de séparation du cérium. On fait bouillir la dissolution d'azotates renfermant le cérium à l'état de sel cérique avec du nitrate d'ammoniaque. La solution doit renfermer 5 grammes de ce réactif et environ 3 grammes d'oxydes par litre. Les trois quarts du cérium précipitent ainsi dans un grand état de pureté. Le précipité est lavé avec une solution d'azotate d'ammoniaque.

Voici le mode opératoire auquel ils se sont arrêtés :

a) Si le mélange initial renferme plus de 50 pour 100 de cérium, les oxalates sont transformés en nitrates par l'un des procédés décrits au paragraphe précédent. A la liqueur claire, on ajoute un excès d'eau oxygénée et de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline. On fait bouillir jusqu'à ce que le précipité de peroxyde rouge devienne jaune clair. Ce précipité est lavé puis dissous dans l'acide nitrique et le traitement est poursuivi tel qu'il est décrit ci-dessous.

b) Si le mélange renferme moins de 50 pour 100 de cérium, les oxalates sont calcinés et les oxydes sont dissous dans l'acide nitrique. On évapore à consistance sirupeuse et l'on reprend par l'eau de manière que la concentration soit de 500 cm^3 d'eau environ pour un gramme d'oxyde. On fait bouillir et l'on ajoute 2 cm^3 d'une solution à 5 pour 100 de sulfate d'ammoniaque par gramme d'oxyde. Le précipité qui se forme est immédiatement filtré, lavé et calciné. Il renferme 90 pour 100 du cérium total. Il est exempt de didyme, lanthane, etc., mais il renferme la totalité du thorium qui accompagne toujours les terres rares.

c) Si le mélange renferme moins de 15 pour 100 de cérium, ce qui est le cas de la liqueur séparée du précipité précédent, on ajoute à la dissolution chaude des nitrates 0,1 de persulfate d'ammoniaque et 2 cm^3 d'une solution d'acétate de soude à 50 pour 100 pour un gramme d'oxyde; et l'on fait bouillir jusqu'à ce que la liqueur s'éclaircisse. On filtre, on lave et l'on calcine. On obtient ainsi la totalité du cérium. Ce cérium est moins pur que celui que l'on prépare par le procédé *b*; son oxyde présente une teinte chamois.

J. Sterba ([198]) modifia cette méthode de la manière suivante : la dissolution des nitrates est électrolysée en présence d'acide nitrique, ce qui peroxyde le cérium et le maintient en dissolution à l'état de nitrate cérique. La liqueur est neutralisée par l'ammoniaque et additionnée d'eau jusqu'à ce qu'elle renferme une partie de cérium pour 30 parties d'eau. On ajoute un gramme de sulfate d'ammoniaque par litre et l'on fait

Chem. Pharm. Lieb. **86**-265-1853. — ([197]) Wyrouboff et Verneuil. C. R. **124**-1250-1897; C. R. **126**-540-1898. — ([198]) J. Sterba. C. R. **133**-221-1901. — ([199]) Otto Witt et Walther

[*G. URBAIN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

bouillir. On obtient ainsi du cérium très pur sous la forme d'un précipité jaune.

Otto Witt et Walther Theele [199] ont décrit une méthode qui diffère peu du procédé *c*. La peroxydation du cérium est également provoquée en faisant bouillir la dissolution des sels neutres avec du persulfate d'ammoniaque [199a], mais sans addition d'acétate de soude. Il se forme un sel cérique basique insoluble et de l'acide libre. La réaction n'étant quantitative que si l'acide est neutralisé à mesure qu'il se produit, ils ajoutent peu à peu à cet effet du carbonate de chaux.

Procédé de Debray [200]. — Le mélange des nitrates est additionné de huit à dix fois son poids de salpêtre, ou mieux d'un mélange de nitrates de potasse et de soude qui fond à température plus basse. On porte et l'on maintient la température de la masse entre 330° et 350° tant qu'il se dégage des vapeurs nitreuses. Dans ces conditions, le nitrate de cérium se décompose et donne des sels basiques. On laisse refroidir et l'on traite la masse par l'eau aiguisée d'acide nitrique. On dissout ainsi les nitrates alcalins et les nitrates indécomposés tout en transformant en nitrates neutres les nitrates basiques autres que ceux de cérium qui auraient pu se former. On peut dissoudre le sous-sel cérique dans l'acide sulfurique dilué en provoquant la réduction de l'oxyde cérique par un courant de gaz sulfureux. On précipite ensuite le cérium à l'état d'oxalate.

On peut également effectuer cette dissolution dans l'acide iodhydrique, ou encore dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'iodure de potassium. On peut restreindre ce dernier réactif à un minimum en faisant passer, dans la dissolution chaude, un courant d'hydrogène sulfuré.

Par un second traitement, on obtient, d'après Debray, du cérium pur.

D'après Wyrouboff et Verneuil [66] le nitrate céreux se transforme dans ces conditions en sel cérique basique capable de se combiner aux nitrates des autres terres rares. D'après Boudouard [203], le cérium, préparé par cette méthode, est accompagné d'une terre de poids atomique plus faible.

Procédé Auer von Welsbach [193]. — Lorsque le mélange des oxydes renferme plus de 50 pour 100 d'oxyde de cérium, il ne se dissout pas intégralement dans l'acide nitrique. Non seulement la dissolution est incomplète, mais encore la partie non dissoute est trop impure pour convenir à une séparation du cérium. Auer von Welsbach fait digérer ce mélange d'oxydes avec une dissolution d'acide nitrique à 50 pour 100 pendant une dizaine d'heures. Le cérium forme alors un nitrate basique (nitrate d'oxyde condensé de Wyrouboff et Verneuil) totalement insoluble dans la liqueur acide. On sépare la dissolution qui renferme la majorité des autres terres rares, et l'on reprend la portion insoluble par l'eau pure dans laquelle se dissout le composé cérique. On peut précipiter le cérium de cette dissolution par addition d'acide nitrique.

Theele, Ber. Chem. Gesell. **33**-1515-1900. — ([199a]) Knorre. Z. angew. Chem. 719-1897. — ([200]) Debray. C. R. **96**-828-1883 — ([203]) Boudouard. B. Soc. Ch. (3)-**19**-10-1898. — ([206]) Mo-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

On peut également dissoudre le nitrate basique dans l'acide nitrique, y ajouter du nitrate d'ammoniaque et faire cristalliser le nitrate cérique ammoniacal. Les autres terres restent dans les eaux mères.

Procédé Mosander ([206-207]). — La solution des sels mixtes est précipitée par la potasse. On y fait passer un courant de chlore. Toutes les terres rares se redissolvent alors, à l'exclusion de l'hydrate cérique.

Il est nécessaire de répéter l'opération jusqu'à ce que les dissolutions ne présentent plus le spectre d'absorption du didyme ([52 et 208]).

Popp ([125]) ajoute de l'acétate de soude à la dissolution des chlorures. Il y fait passer un courant de chlore ou y ajoute de l'hypochlorite de sodium et fait bouillir.

D'après Erk ([210]) le précipité est un peu soluble dans l'eau et doit être lavé avec une dissolution d'acétate de soude.

Procédé Bunsen ([185]). — On dissout, dans l'acide nitrique, 100 parties d'oxydes. On évapore au bain-marie et l'on reprend la solution sirupeuse de nitrate cérique par 1200 parties d'eau renfermant 2,4 parties d'acide sulfurique. Après ébullition, on filtre et on lave le sulfate basique avec de l'eau acidulée. Le précipité est ensuite dissous dans le moins possible d'acide sulfurique et la solution est versée peu à peu dans un excès d'eau bouillante. Il est nécessaire de répéter cette opération à plusieurs reprises.

Suivant Brauner ([212]), on obtient de meilleurs résultats en remplaçant l'acide sulfurique par l'acide nitrique.

Procédés divers. — D'après Mengel ([213]), la dissolution des sels mixtes est traitée à la température ordinaire par une solution de bioxyde de sodium dans l'eau glacée. Le précipité cérique brun rouge est lavé à l'eau chaude et séché entre 120° et 130°. Il passe du brun au jaune. On le dissout dans l'acide nitrique et l'on fait cristalliser le sel double cérique ammoniacal.

Drosbach ([214]) précipite partiellement le cérium par le chlorure de chaux.

Czudnowitz ([215]) proposait de dessécher le nitrate cérique entre 250° et 300°. Il se forme dans ces conditions un nitrate basique insoluble dans l'eau.

Suivant Gibbs ([216]), la solution des nitrates est évaporée à siccité en présence d'oxyde puce de plomb qui peroxyde le cérium. En chauffant jusqu'à dégagement de vapeurs acides il se forme, comme dans la méthode précédente, un nitrate basique qui reste insoluble avec l'excès de bioxyde de plomb. Bührig ([217]) combine les procédés Bunsen, Brauner et Gibbs.

A la dissolution des nitrates, on ajoute de l'eau oxygénée ([218]). Par une

SANDER. J. prakt. Chem. **30**-276-1843; DENNIS. Z. anorg. Chem. **7**-252-1894. — ([207]) KRÜSS. An. Chem. Pharm. Lieb. **265**-1-1891. — ([208]) JOLIN. B. Soc. Ch. (2)-**21**-533-1874. — ([210]) ERK. Z. Chem. (2)-**7**-100-1870. — ([212]) BRAUNER. Monasth. Chem. **6**-785-1885. — ([213]) MENGEL. Z. anorg. Chem. **19**-67-1898. — ([214]) DROSBACH. Ber. Chem. Gesell. **33**-3506-1900. — ([215]) CZUDNOWITZ. J. prakt. Chem. **80**-16-1860. — ([216]) GIBBS. Am. J. Sc. (2)-**37**-352-1864. — ([217]) BÜHRIG. J. prakt. Chem. (2)-**12**-209-1875. — ([218]) LECOQ DE BOISBAUDRAN.

[*G. URBAIN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

série de précipitations fractionnées au moyen de l'ammoniaque, le cérium se précipite d'abord à l'état d'hydrate percérique.

R.-J. Meyer et M. Koss ([218a]) séparent d'abord le cérium par l'eau oxygénée et l'acétate de soude. Ils le purifient ultérieurement par des cristallisations de nitrate cérique ammoniacal.

D'après Pattinson et Clarke ([219]), après avoir chauffé à 110° le mélange des chromates, on reprend par l'eau qui dissout tous les chromates à l'exception de celui de cérium.

Suivant Stolba ([220]) on précipite le cérium, mais incomplètement, en faisant bouillir le mélange des nitrates avec du permanganate de potasse et de l'oxyde de zinc.

Drossbach ([146]) neutralise la solution des sulfates par un alcali et ajoute un excès de permanganate de potasse. L'oxyde cérique précipite complètement, mais il renferme un peu de didyme et du manganèse. On le purifie par la cristallisation du nitrate cérique ammoniacal.

D'après Floyd J. Metzger ([102]), une solution, renfermant 40 pour 100 d'alcool, ne précipite plus par addition d'acide fumarique si elle ne renferme pas de thorium. Avec l'acétate d'ammoniaque, le cérium précipite complètement, mais un excès de ce réactif redissout le précipité.

Chavastelon ([223]) précipite les terres à l'état d'hydrates en présence d'eau oxygénée. Le précipité, après avoir été lavé, est mis en contact avec un excès de bicarbonate alcalin et le mélange est brassé par un courant d'acide carbonique. Le peroxyde de cérium se dissout en même temps que la thorine. Les autres terres restent dans le précipité.

Séparation du cérium d'avec le thorium. — Le thorium accompagne constamment les terres rares. Cet élément, qui se rapproche davantage des terres du groupe cérique que des terres du groupe yttrique, est précipité en même temps que le cérium dans les méthodes précédemment indiquées.

La thorine est une base plus faible que les autres terres rares. Un certain nombre de séparations reposent sur ce caractère.

Procédé Chydenius ([224]). — A la dissolution étendue et neutre des chlorures, on ajoute de l'hyposulfite de soude et l'on porte à l'ébullition. La thorine se sépare et le cérium reste en dissolution.

D'après Wyrouboff et Verneuil, la précipitation du thorium par l'hyposulfite de soude est incomplète et le rendement n'est que de 85 pour 100.

En présence de terres yttriques, le précipité renferme une proportion notable de ces terres.

Procédé Dennis ([225]). — On précipite la solution neutralisée par l'am-

C. R. **100**-605-1885. — ([218a]) R. J. Meyer et Koss. Ber. Chem. Gesell. **35**-672-1902. — ([219]) Pattinson et Clarke. Chem. N. **16**-259-1867. — ([220]) Stolba. Jahresb. 1059-1878. — ([223]) Chavastelon. C. R. **130**-781-1900. — ([224]) Chydenius. B. Soc. Ch. (2)-**1**-150-1864; Hermann. J. prakt. Chem. **93**-106-1864; Hintz et Weber. Z. anal. Chem. **36**-676-1897; Drossbach. Z. angew. Chem. 655-1901; Glaser. Chem. Zeit. **20**-612-1896. — ([225]) Dennis et Kortright. Am. Chem. J. **16**-79-1894. — ([226]) Lecoq de Boisbaudran. C. R. **94**-595-1882. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

moniaque du mélange des terres par l'azotate de potassium. La thorine précipite seule à l'état d'hydrate gélatineux.

Cette réaction est extrêmement sensible et permet de déceler des traces de thorium dans un mélange de terres rares.

Procédé Lecoq de Boisbaudran [226]. — A la dissolution neutre du mélange, on ajoute de l'oxydule de cuivre qui déplace la thorine et laisse les autres terres rares en dissolution. La liqueur filtrée est débarrassée du cuivre par un courant d'hydrogène sulfuré. D'après Wyrouboff et Verneuil [66], le rendement serait de 35 pour 100.

Schützenberger et Boudouard remplacent l'oxydule par l'oxyde de cuivre précipité noir [65]. Par digestion de cet oxyde vers 80° dans la dissolution des sels mixtes, la thorine est déplacée à l'exclusion des autres terres.

D'après Urbain [165], le précipité renferme une proportion sensible des autres terres et la précipitation du thorium n'est pas complète.

Pour le thorium, appartenant à une autre série que les terres rares proprement dites, on a proposé un certain nombre de séparations basées sur les caractères distinctifs de la thorine et des terres rares.

Procédé Bahr [250]. — On précipite l'ensemble des terres par l'acide oxalique, et l'on épuise les oxalates par une solution d'oxalate d'ammoniaque qui dissout l'oxalate de thorium et laisse les autres oxalates insolubles.

D'après Bunsen [185], Hintz et Weber [224], Glaser [235], Urbain [165], qui ont cherché soit à perfectionner, soit à utiliser ce procédé, la séparation n'est jamais complète.

Procédés Wyrouboff et Verneuil [66]. — Ces auteurs ont décrit plusieurs méthodes pour la séparation du thorium d'avec le cérium.

a) On traite les oxalates, ou mieux, les nitrates par une dissolution de carbonate d'ammoniaque à laquelle on ajoute un peu d'ammoniaque. Le thorium se dissout. Après deux ou trois épuisements, il reste environ 1 pour 100 de thorium avec le cérium. Pour éliminer cette faible proportion de thorium, on fait cristalliser le cérium à l'état de sulfate, exempt d'acide sulfurique libre à 50° ou 60°. La thorine reste dans les eaux mères. Après deux ou trois cristallisations on ne peut plus déceler trace de thorium dans le cérium par le procédé Dennis.

b) On précipite les terres à l'état de phosphates [195]. Le phosphate de thorium est insoluble dans l'acide chlorhydrique faible, le phosphate céreux y est très soluble; toutefois, l'acide phosphorique entraîne quelques centièmes de cérium et le précipité volumineux ne peut être lavé tel quel. On évapore l'ensemble de la liqueur et du précipité jusqu'à consistance pâteuse. On reprend par l'acide chlorhydrique dilué de 7 à 8 fois son volume d'eau. On lave. La liqueur filtrée ne renferme plus trace de thorine.

c) Cleve [218 et 237], ajoutant de l'eau oxygénée à la dissolution des sulfates,

[250] Bahr. An. Chem. Pharm. Lieb. **132**-227-1864. — [235] Glaser. Z. anal. Chem. **36**-213-1897. — [237] Cleve. B. Soc. Ch. (2)-**43**-53-1885. — [212] Urbain. B. Soc. Ch. (3)-**15**-

[G. URBAIN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

obtenait ainsi un précipité de peroxyde de thorium; mais la précipitation est incomplète dans ces conditions. Kosman ajoutait, à la dissolution, du citrate acide d'ammoniaque et fractionnait la précipitation du thorium par des additions successives d'eau oxygénée et d'ammoniaque.

Wyrouboff et Verneuil ([193]) ont montré que la précipitation du thorium devient quantitative quand on précipite la solution des nitrates neutres par l'eau oxygénée. Avec la solution des acétates, le cérium précipite avec le thorium et le précipité ne peut être lavé.

Procédé Brauner ([198]). — Lorsqu'on sature la dissolution du mélange des terres par le sulfate de potassium, le thorium précipite en même temps que les terres cériques. Lorsqu'à la dissolution des terres cériques on ajoute une solution saturée de sulfate de sodium, ces dernières précipitent et la thorine reste en dissolution.

Procédés divers. — Floyd, J. Metzger ([192]) précipite le thorium de ses solutions alcooliques par l'acide fumarique. Le cérium et les autres terres restent en dissolution.

Lorsque la dissolution des nitrates renferme peu de thorium, Urbain ([242]) y ajoute de l'acétylacétonate de sodium. En épuisant par le chloroforme dans lequel l'acétylacétonate de thorium est extrêmement soluble, on enlève la thorine de sa solution aqueuse.

Chavastelon ([225]) propose la méthode suivante : dans un excès d'une solution saturée de sulfite de soude, on verse, en agitant, la solution neutre des terres mixtes. Toutes les terres rares précipitent à l'état de sulfites insolubles. Le thorium reste dissous. Le précipité retient un peu de thorium que l'on peut séparer par l'eau oxygénée après avoir transformé les sulfites en chlorures.

Le thorium, par précipitation fractionnée en liqueur acide, au moyen de l'acide oxalique, précipite en premier.

Kersten ([244]) proposait d'attaquer les oxydes avec ménagement par l'acide chorhydrique, l'oxyde de thorium de tous les oxydes des terres rares étant celui qui s'attaque le plus difficilement.

Fractionnements des terres rares d'où le cérium a été extrait. — De toutes les terres rares, l'oxyde de cérium est le seul qui puisse être extrait par des procédés qui rappellent ceux des séparations analytiques des éléments usuels.

Aucune méthode analytique n'a été proposée pour la séparation des autres terres entre elles. Il n'existe, à cet effet, que des méthodes de fractionnements.

Ces méthodes peuvent se subdiviser en trois catégories : 1° les précipitations fractionnées; 2° les décompositions fractionnées; 3° les cristallisations fractionnées.

Il est bien évident qu'à l'aide de pareilles méthodes on ne peut songer à séparer les terres rares quantitativement. La technique de ces fraction-

338-1896. — ([244]) Kerstex. An. Ph. Chem. Pogg. **47**-585-1839. — ([245]) Nilson. Ber. Chem.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

nements rappelle celle des distillations fractionnées d'un usage si fréquent en chimie organique. Seulement, les observations spectroscopiques, ou à leur défaut, la détermination des équivalents remplacent ici les observations thermométriques. Ces fractionnements sont, en général, extrêmement pénibles, non seulement à cause des manipulations multiples et fréquemment répétées qu'ils imposent, mais encore par les séries de mesures délicates qu'ils entraînent. Le plus souvent, un fractionnement donne les deux termes extrêmes. Dans le cas où les mélanges sont très complexes, et c'est le cas général dans la série de terres rares, les corps s'obtiennent les uns à la suite des autres par éliminations successives, et l'habileté de l'opérateur consiste à réduire, à un minimum, les fractions intermédiaires. De tels résultats n'ont pu être encore obtenus dans cette série que pour les terres du groupe cérique, où, après avoir éliminé le cérium par une des méthodes indiquées plus haut, on sépare, par des procédés que nous allons décrire, les terres de ce groupe, toujours dans l'ordre suivant : lanthane, praséodyme, néodyme, samarium, europium, gadolinium.

Il arrive fréquemment qu'un procédé ne puisse donner les termes extrêmes à l'état de pureté, bien qu'au début le progrès des séparations ait été assez rapide. Il se produit là ce que l'on constate fréquemment dans les distillations fractionnées où un mélange de liquides distille à température constante, quoique ses composants aient des points d'ébullition différents. Ces termes sont les limites de la méthode qui ne peut donner, dès lors, que des groupes de corps. Si l'on veut alors effectuer des séparations efficaces, il faut changer de méthode, de manière à modifier le rapport des constituants du mélange. Quand ce rapport a nettement changé, on peut revenir au premier mode de fractionnement.

La manière dont se comporte un fractionnement dépend donc de la composition du mélange et l'on peut observer des cas où la même méthode pourra donner des résultats tout à fait opposés : Nilson ([245]) sépare le thorium du cérium par la cristallisation des sulfates; le thorium cristallise d'abord. C'est du moins ce qui se passe quand on a beaucoup de thorium par rapport au cérium. Dans le cas inverse, c'est le cérium qui cristallise en premier. Wyrouboff et Verneuil ([66]) ont proposé de séparer ainsi beaucoup de cérium d'avec peu de thorium. A une époque où la séparation du thorium d'avec le cérium présentait des difficultés, Schutzenberger et Boudouard ([65]) ont considéré la limite indédoublable du mélange des sulfates comme un nouveau cérium.

Dans une cristallisation fractionnée, lente ou précipitée, on observe fréquemment qu'une trace d'un corps ne s'accumule pas toujours dans les eaux mères, ce qui est le cas général. Cette trace peut s'accumuler de préférence dans les premiers cristaux si les sels sont isomorphes ([165]). Or les sels de la série des terres rares sont tous isomorphes.

Gesell. **15**-2519-1882. — ([253]) Dennis et Chamot. J. Am. Chem. Soc. **19**-799-1897. — ([254]) Carl

[G. URBAIN]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Avant d'aborder l'étude des fractionnements, il nous paraît indispensable de signaler, comme les meilleurs, les travaux d'Eugène Demarçay sur les terres rares, travaux qui demeureront d'ici longtemps les modèles du genre. L'extraordinaire habileté de ce chimiste lui a permis de séparer plusieurs kilogrammes de néodyme *pur* de plusieurs kilogrammes de samarium *pur*, en réduisant à quelques grammes les fractions intermédiaires. A l'aide de mesures spectrographiques, Demarçay suivait les fractionnements et les poursuivait jusqu'à ce que les spectres fussent entièrement dissociés et invariables. Cette méthode était sûre, mais extrêmement longue et pénible. Demarçay est d'ailleurs peut-être le seul qui, dans ces séries complexes, s'y soit astreint sans défaillance.

Séparation du lanthane, du praséodyme et du néodyme. — La meilleure méthode est celle d'Auer von Welsbach. Mendeleef, en 1875, proposa de préparer le lanthane par la cristallisation des nitrates doubles des terres et d'ammoniaque en solution aqueuse. Le lanthane s'accumule dans les premiers cristaux.

Auer von Welsbach ([90]) fractionne ces sels, non plus dans l'eau pure, mais dans l'acide nitrique ([101-102]).

A la dissolution des nitrates, on ajoute la proportion de nitrate d'ammoniaque nécessaire pour former les sels du type

$$M(AzO^3)^3,\ 2(AzO^3AzH^4) + 4\,H^2O$$

et un poids d'acide nitrique à peu près égal au dixième du poids des nitrates.

On concentre la dissolution jusqu'à ce que sa surface, refroidie par un courant d'air, se recouvre d'un voile cristallin. A ce moment, on arrête la concentration et l'on redissout les cristaux superficiels avec un peu d'eau. Par refroidissement lent, on obtient, contre les parois du vase, des cristaux bien développés. Après 24 heures, on égoutte les cristaux et on les lave avec de l'acide nitrique concentré. Ce liquide est réuni aux eaux mères qui s'enrichissent ainsi d'acide nitrique à chaque cristallisation. Dans les séries suivantes de cristallisations, l'eau mère de la première capsule sert à dissoudre les cristaux de la seconde, et ainsi de suite. Après quelques séries, on obtient, en tête du fractionnement, des dissolutions incolores de lanthane à peu près pur. En poursuivant les fractionnements, les parties intermédiaires prennent la teinte verte caractéristique du praséodyme et les fractions suivantes deviennent d'un rouge plus franc. Peu à peu, la coloration verte du centre s'accentue. Le praséodyme est ainsi entraîné par le lanthane dont la présence facilite la séparation du néodyme et du praséodyme ([255]).

Le néodyme s'accumule dans les dernières fractions avec le samarium, le gadolinium et enfin les terres yttriques. A mesure que l'on se rapproche des queues de fractionnement, la cristallisation devient de plus en plus difficile et il est souvent nécessaire de l'amorcer par un germe provenant de la capsule précédente.

von Scheele. Ber. Chem. Gesell. **32**-409-1899. — ([255]) Otto Witt et Walther Theel. Ber.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Après une vingtaine de fractionnements, on a éliminé en tête la majorité du lanthane ; les dernières fractions sont devenues très sirupeuses et il est nécessaire d'en égoutter rapidement l'eau mère à la trompe. Les cristaux se dissolvent plus aisément dans l'acide nitrique que ceux des fractions précédentes. Quand les eaux mères ne se fractionnent plus que très difficilement, on les précipite par l'acide oxalique. Les oxalates sont calcinés et transformés en nitrates que l'on décompose partiellement par la chaleur. Il se forme ainsi des sous-nitrates qui restent insolubles lorsqu'on reprend par l'eau la masse fondue. Après quelques traitements semblables, les terres yttriques, le gadolinium et le samarium, moins basiques que le néodyme, sont presque complètement éliminés. On ajoute alors au nitrate néodymique du nitrate de soude et l'on fractionne les nitrates doubles sodiques dont les cristaux sont plus petits, plus nets et moins solubles dans l'acide nitrique que les cristaux correspondants d'ammoniaque. Dans cette nouvelle série de fractionnements comme dans la précédente, on obtient des eaux mères qui cristallisent de plus en plus difficilement. On y ajoute alors un tiers de leur poids du sel de lanthane qui facilite les cristallisations et permet de séparer de nouvelles quantités de néodyme.

Méthodes diverses. — Carl von Scheele [254] prépare le lanthane par la méthode d'Auer von Welsbach, mais il ajoute assez peu de nitrate d'ammoniaque au mélange des nitrates des terres de la cérite pour ne former que le sel double de lanthane. Après huit cristallisations, il obtient ce dernier à peu près pur. Un peu de cérium cristallise avec le sel de lanthane et peut être aisément éliminé par la méthode de Debray. Otto Witt et Walther Theel [255] éliminent ensuite le cerium contenu dans le didyme par le persulfate d'ammoniaque.

Un grand nombre d'auteurs ont préconisé le fractionnement des oxalates [256-183-89-193-105] pour séparer le didyme du lanthane. Le meilleur mode opératoire est le suivant : à la solution du mélange des nitrates, on ajoute un excès d'acide nitrique et l'on chauffe. On verse, dans la dissolution chaude, goutte à goutte, une solution d'acide oxalique. Chaque goutte détermine la formation d'un précipité qui se redissout. Lorsqu'il se forme un précipité persistant, on laisse refroidir. Il se forme alors une abondante cristallisation d'oxalo-nitrates riches en didyme. On décante la solution et l'on recommence. Le lanthane s'accumule dans les eaux mères [257] d'où on le précipite par addition d'ammoniaque. En redissolvant à plusieurs reprises les précipités d'oxalo-nitrates, on obtient du didyme exempt de lanthane. Si le mélange initial renfermait des terres yttriques, le didyme renferme des terres des groupes terbique et erbique, le lanthane renferme un peu d'yttria.

Mosander [258-123] a décrit le procédé suivant : les sulfates sont déshydratés

Chem. Gesell. **33**-1315-1900. — [256] Zschiesche. J. prakt. Chem. **107**-65-1869; Marignac. An. Ch. Ph. (3)-**27**-209-1849. — [257] Brauner. J. Chem. Soc. **73**-951-1898. — [258] Mo-

[G. URBAIN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

par la chaleur et pulvérisés finement, on les projette, par fractions, dans six parties d'eau glacée. On agite constamment et l'on attend, pour ajouter une nouvelle portion, que la précédente soit entièrement dissoute. On porte ensuite la température de la dissolution à 40°. On obtient une abondante cristallisation de sulfates riches en lanthane que l'on filtre rapidement à la trompe et à chaud. En recommençant un grand nombre de fois, on n'obtient ainsi que très peu de lanthane pur. Holzmann[259] trouve plus avantageux de ne chauffer au début que vers 35° et seulement à 25° dans les opérations suivantes.

Pour extraire le didyme des eaux mères, on ajoute de l'acide sulfurique et l'on concentre. Les sulfates de lanthane et de didyme cristallisent dans deux systèmes distincts et l'on peut séparer les cristaux par triage[258]. Hillebrand et Norton[261] préfèrent fractionner les eaux mères par cristallisation à 100°.

Par des fractionnements de sulfates de didyme, Muthmann et H. Röhlig[262] ont pu, après une soixantaine de cristallisations, obtenir du néodyme presque exempt de praséodyme.

Frerichs et Smith[263] fractionnent la solution des nitrates par l'acide sulfurique. L'addition d'alcool détermine la précipitation du sulfate de lanthane. On chasse l'alcool, on ajoute une nouvelle quantité d'acide sulfurique, puis de nouveau de l'alcool jusqu'à ce qu'un sulfate franchement rose commence à précipiter. On sèche ce dernier et on le chauffe pour le déshydrater. En reprenant par l'eau glacée, le sulfate de didyme se dissout exempt de lanthane.

D'après Boudouard[264], on peut séparer le néodyme des terres cériques en présence des terres yttriques en saturant la solution avec le sulfate de potasse. Le sulfate double de néodyme, plus soluble que le sel correspondant de praséodyme, demeure partiellement en dissolution. Par de nouvelles précipitations, on obtient ainsi du néodyme à peu près pur. D'après Urbain[265], en fractionnant un mélange lanthanique riche en praséodyme et pauvre en néodyme, par la cristallisation des éthylsulfates, le néodyme s'accumule dans les cristaux de tête et le lanthane dans les eaux mères. Le praséodyme se concentre dans les fractions centrales.

De toutes les terres rares, le lanthane étant la base la plus forte, on a utilisé cette propriété à plusieurs reprises pour la séparation du lanthane et du didyme :

On précipite la solution des terres mixtes par des additions successives de magnésie[185-259]. Le cérium se précipite d'abord, le didyme ensuite et enfin le lanthane. Muthmann et Röhlig[262] précipitent d'abord le cérium à l'état d'oxyde par l'emploi de l'oxyde de zinc et du permanganate de potassium. Dans la liqueur filtrée ils précipitent le didyme par la ma-

SANDER. J. prakt. Chem. **30**-276-1843. — [259] HOLZMANN J. prakt. Chem. **75**-321-1858. — [261] HILLEBRAND et NORTON. An. Ph. Chem. Pogg. **156**-466-1875. — [262] MUTHMANN et RÖHLIG. Ber. Chem. Gesell. **31**-1718-1898. — [263] FRERICHS et SMITH. An. Chem. Pharm. Lieb. **191**-331-1878. — [264] BOUDOUARD. B. Soc. Ch. (3)-**19**-382-1898. — [265] URBAIN. B. Soc. Ch. (3)-**19**-381-1898. — [268] LEY. Z. Ph. Chem. **30**-236-1899. — [269] SCHUTZENBERGER. C. R.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

gnésie. D'après ces auteurs, la liqueur filtrée renfermerait du lanthane pur. D'après Ley ([268]), le lanthane, préparé de cette manière, contient des terres yttriques.

En fondant le mélange des nitrates avec des nitrates alcalins à une température de 460° ([269]) jusqu'à ce que le dégagement de vapeurs rutilantes ait cessé, les nitrates de didyme se décomposent. En reprenant par l'eau la masse fondue, on obtient une dissolution renfermant du lanthane à peu près pur. Le lanthane, préparé par cette méthode, retient de l'yttria lorsque cette terre se trouve dans le mélange primitif ([165]).

Damour et Deville ([271-272]) chauffaient les nitrates entre 400° et 500° jusqu'à décomposition partielle sans addition de nitrates alcalins.

D'après Auer von Welsbach ([195]), on obtient rapidement du lanthane par le procédé suivant : les oxydes obtenus, par calcination des oxalates, sont partagés en deux parties égales. On en dissout la moitié dans l'acide nitrique sans excès ; on laisse refroidir la dissolution et l'on y ajoute le reste des oxydes ; le mélange est ensuite broyé dans un mortier et l'on parachève la réaction en chauffant s'il est nécessaire. En reprenant par l'eau, le lanthane entre en solution de préférence au didyme. En recommençant cette opération, on obtient du lanthane à peu près pur ([102]).

Frerichs ([275]) chauffe les oxydes dans un courant de chlore et traite les oxychlorures obtenus par l'eau chaude. Le lanthane se dissout et, d'après l'auteur, le didyme en renferme moins de 0,33 pour 100.

Hermann ([276]), Erk ([210]), Cleve ([277]) préconisent les fractionnements par l'ammoniaque : on verse assez d'ammoniaque très étendue dans la solution froide, neutre et très diluée des nitrates, pour précipiter seulement un tiers des oxydes. Il se forme, après quelques instants, un précipité volumineux, renfermant la majorité du didyme. On répète cette opération jusqu'à ce qu'on obtienne un hydrate dont la solution ne présente plus le spectre du didyme, le lanthane précipite en dernier lieu.

D'après Baskerville et Turrentine ([278]), on peut obtenir rapidement du praséodyme exempt de lanthane en chauffant une solution saturée d'acide citrique d'où le citrate de praséodyme se sépare quand la teneur en lanthane est inférieure à 10 pour 100.

Séparations des terres intermédiaires entre le didyme et les terres yttriques. *Procédé Demarçay* ([279]). — Les terres de ce groupe se séparent le mieux par la cristallisation fractionnée des nitrates doubles magnésiens. Ces sels sont du type $2\,[M'''(AzO^3)^3]\,3\,[Mg(AzO^3)^2] + 24\,H^2O$. Ils forment des cristaux magnifiques.

On effectue les cristallisations dans l'acide nitrique de densité 1,3. Le moins soluble de ces sels est le sel de lanthane, 100^{cm3} d'acide nitrique de densité 1,3 dissolvent environ 2 grammes de néodyme, 3 grammes de

120-962-1895. — ([271]) Damour et Deville. B. Soc. Ch. (2)-**2**-339-1864. — ([272]) Damour et Deville. C. R. **59**-270-1864. — ([275]) Frerichs. Ber. Chem. Gesell. **7**-798-1874. — ([276]) Hermann. J. prakt. Chem. **82**-385-1861. — ([277]) Cleve. B. Soc. Ch. (2)-**21**-196-1874; B. Soc. Ch. (2)-**39**-289-1883. — ([278]) Baskerville et Turrentine. J. Am. Chem. Soc. **26**-46-1904. — ([279]) Demarçay. C. R. **130**-1019-1900. — ([280]) Benedicks. Z. anorg. Chem. **22**-393-1899.

[*G. URBAIN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

samarium, 5 grammes de gadolinium à la température de 16°. En quelques jours on peut séparer le néodyme du samarium en opérant sur quatre fractions seulement ; en poursuivant les fractionnements, on peut séparer du samarium et du gadolinium l'europium intermédiaire. La séparation du samarium et de l'europium exige huit à dix fractions successives. La séparation de l'europium et du gadolinium est plus difficile encore et exige au moins douze fractions successives. A partir du gadolinium, les cristallisations sont plus difficiles à réaliser; les sels doubles se dissocient et l'on obtient des cristaux d'azotate de magnésium si l'on ne prend soin d'amorcer la cristallisation des sels doubles par un germe de la série précédente. On peut cependant obtenir les sels de la série jusqu'à l'holmium. L'yttrium, l'ytterbium, le thulium, l'erbium et une grande partie de l'holmium restent dans les eaux mères.

Il est bon d'éliminer au préalable l'yttrium par le sulfate de sodium (voir plus loin) ou par la cristallisation des nitrates dans l'acide nitrique[280] de densité 1,5. Un acide trop concentré donne des nitrates du type $Y(AzO^3)^3 5H^2O$ qui sont moins maniables que les nitrates à 5 molécules d'eau.

La solubilité des nitrates simples dans l'acide nitrique diminue rapidement à partir du lanthane et passe par un minimum pour le gadolinium, propriété que Demarçay et Benedicks ont utilisée pour la préparation de la gadoline. La solubilité des nitrates croît ensuite lentement et atteint de nouveau de grandes valeurs avec l'ytterbium. L'yttrium se range ainsi avec le néodyme et l'erbium.

Si le fractionnement des nitrates simples est médiocre pour séparer les éléments voisins du minimum, c'est-à-dire l'europium, le gadolinium et les terbines, il est très commode pour éliminer l'yttrium du mélange de ces terres.

Procédé Urbain et Lacombe[281]. Ces auteurs, ayant préparé des nitrates magnésiens de bismuth de même type que ceux des terres rares, ont montré que ces sels de bismuth sont isomorphes avec ceux des terres rares et que leur solubilité est intermédiaire entre celles des sels magnésiens de samarium et des sels magnésiens d'europium. Ils mettent à profit cette propriété pour séparer rigoureusement le samarium de l'europium en ajoutant aux sels de Demarçay trois à quatre fois leur poids de nitrate double de magnésium et de bismuth. Après fractionnement, on obtient, après le samarium, du bismuth pur, puis de l'europium.

Fractionnements divers des terres du groupe précédent et des terres yttriques. Méthodes basées sur des différences de solubilité. — *Fractionnements par le sulfate de potassium.* — Ce réactif donne, avec les terres rares, des sulfates doubles, de composition variable suivant les circonstances de leur formation.

Les sulfates doubles potassiques ou sodiques des terres du groupe

— [281] Urbain et Lacombe. C. R. **137**-568-1903; B. Soc. Ch. (3)-**29**-1154-1903; C. R.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

cérique sont à peu près insolubles dans des dissolutions saturées de sulfate alcalin. Les précipités sont grenus, micro-cristallins, ou bien, lorsqu'ils ont été longs à se produire, ils se présentent sous forme de croûtes adhérentes aux parois des vases.

Les sulfates doubles potassiques ou sodiques des terres du groupe du gadolinium ou du terbium sont peu solubles dans ces conditions. Leur précipitation est plus lente. Les sulfates doubles des terres yttriques sont solubles et les sulfates de ces terres se dissolvent mieux dans les dissolutions des sulfates alcalins que dans l'eau pure.

Dans un même groupe, la solubilité des sulfates doubles décroît à mesure que la terre se rapproche davantage de la série suivante. Des sulfates doubles du groupe cérique, c'est le sel de lanthane qui est le moins soluble. Parmi les terres de ce groupe qui échappent partiellement à une première précipitation, ce qui a lieu principalement en présence de grandes quantités de terres du groupe yttrique, se trouvent le néodyme et surtout le samarium.

Le mode opératoire est très variable. Il dépend de la nature des terres que l'on se propose de séparer et surtout du but que l'on se propose d'atteindre.

Le plus généralement, on emploie cette méthode pour débarrasser les terres yttriques des terres cériques. Bahr et Bunsen saturaient la solution des nitrates avec du sulfate de potassium solide. Il est préférable de saturer ainsi la solution des sulfates des terres mixtes.

Les terres cériques se précipitent en entraînant de fortes proportions des terres du groupe intermédiaire. Pour extraire les terres yttriques de la dissolution, on les précipite par un alcali ou encore par l'acide oxalique. Le précipité d'oxalates doubles de potassium et d'yttrium est calciné. Le résidu est ensuite lavé pour en séparer le carbonate de potasse.

Les précipités de sulfates doubles sont lavés avec des solutions saturées de sulfate de potasse. Pour extraire les terres de ces sels, le meilleur procédé consiste à les transformer d'abord en hydrates en les traitant à l'ébullition par les alcalis caustiques. Les hydrates, ainsi obtenus, sont lourds et se lavent aisément par décantation.

Auer von Welsbach ([285]) fait bouillir les sulfates en suspension dans l'eau avec de l'acide oxalique. Les oxalates sont calcinés, les oxydes obtenus, dissous dans l'acide nitrique, et les nitrates précipités par l'acide oxalique.

Marignac ([285]) décompose les sulfates doubles par le carbonate de potasse en présence de l'eau. Les carbonates sont ensuite dissous dans l'acide sulfurique. On régénère ainsi le sulfate de potasse, à chaque opération.

Marignac, après avoir éliminé les bases faibles par la pyrogénation des nitrates, propose cette méthode pour séparer le samarium, le gadolium et les terbines de l'yttria.

137-792-1903; C. R. **138**-84-1904. — ([285]) Marignac. An. Ch. Ph. (5)-**20**-555-1880;

[*G. URBAIN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Cette séparation est toujours fort incomplète et ne réussit qu'à la suite d'opérations longues et laborieuses : au début, les terres sont dissoutes dans les acides chlorhydrique ou nitrique, et l'on ajoute, à leur dissolution concentrée, celle du sulfate de potasse. Lorsqu'on a obtenu ainsi une série de produits de moins en moins solubles, il est nécessaire de poursuivre les fractionnements en transformant chaque fois les terres en sulfates simples et neutres. Après avoir desséché et réduit ces derniers en poudre fine, on les broie dans un mortier avec un mélange à parties égales, d'eau et d'une solution saturée de sulfate de potasse. On ajoute ensuite du sulfate de potasse pulvérisé, en léger excès, et l'on porte la température vers 35°, sans la dépasser. Les terres se séparent ainsi dans l'ordre suivant, à partir des termes les plus solubles : yttria, terbines, gadoline, samarine, didyme; ce que met en évidence : 1° la détermination des équivalents qui passent par un maximum avec la gadoline; 2° la coloration des terres, dont les parties les plus foncées révèlent la présence de la terbine et les plus claires l'yttria et la gadoline. La solubilité du sulfate double de samarium est très faible. Il s'en dissout seulement une partie dans 2000 de la solution saturée de sulfate de potasse.

Delafontaine ([284]) fractionne avec du sulfate de soude au lieu de sulfate de potasse. Il préconise les épuisements fractionnés des précipités par l'eau.

Bettendorf ([171]) fait les précipitations par le sulfate de potassium en solution saturée chaude dans des ballons à moitié pleins qu'il agite constamment.

Lecoq de Boisbaudran ([101-286]) pousse la précipitation jusqu'aux terres les plus solubles par addition d'alcool. Il sépare ainsi le dysprosium de l'holmium et l'holmium de l'erbium. De toutes les terres yttriques, l'yttria est la plus tenace et la plus difficile à séparer complètement des autres terres.

Fractionnement des éthylsulfates. — Ce procédé, décrit par Urbain ([165-287]), permet de fractionner les terres rares dans le même sens que les précipitations fractionnées avec le sulfate de potasse. Mais les éthylsulfates se présentant sous forme de gros cristaux très solubles, le maniement de ces sels est beaucoup plus commode que celui des sulfates doubles qui exigent des traitements complexes et réitérés.

Les éthylsulfates se préparent aisément, par double décomposition, entre les sulfates yttriques et l'éthylsulfate de baryum (Alen) ([288]). Il importe que les sulfates soient rigoureusement exempts d'acide libre, car en liqueur acide, ces sels se saponifient partiellement surtout lorsqu'on les chauffe.

Par fractionnement, ils déposent les sels dans l'ordre suivant : 1° terres cériques; 2° terbines; 3° terres yttriques.

On élimine les terres cériques à mesure qu'elles se séparent exemptes des autres terres. Les hyposulfates des terres du groupe cérique séparent

C. R. **90**-899-1880. — ([284]) Delafontaine. C. R. **93**-63-1881. — ([286]) Lecoq de Boisbaudran C. R. **102**-902-1886. — ([287]) Urbain B. Soc. Ch. (3)-**19**-376-1898; C. R. **126**-855-1898. — ([288]) Alen. Vet. Akad. Förh., 1880. — ([289]) Krüss. Z. anorg. Chem. **3**-89-1893. — ([290]) Mois-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

difficilement entre elles les terres de ce groupe. Les gadolines, que l'on obtient ensuite, ne renferment que très peu de substances à spectre d'absorption. Celles des têtes présentent un spectre de samarium, celles des queues un spectre de dysprosium. Ces dernières sont riches en terbines. En poursuivant les fractionnements, les oxydes deviennent de moins en moins colorés et l'holmium se sépare de l'erbium. Quand les terres des dernières fractions présentent une coloration rose très franche, toutes les terres à terbine ont été éliminées et le mélange ne renferme plus que de l'yttrium, de l'ytterbium, de l'erbium et du thulium.

Fractionnement des chromates. — Les terres rares s'éliminent successivement par précipitation au moyen du chromate de potasse dans l'ordre où elles s'obtiennent habituellement. Les terres cériques précipitent d'abord et les terres yttriques se concentrent dans les eaux mères.

Ce procédé, proposé par Krüss ([289]), a été modifié par Moissan et Étard ([290]) pour la préparation de l'yttria pure.

Le mélange des terres yttriques est neutralisé par l'acide sulfurique. On le précipite ensuite par du chromate neutre de potassium en fractionnant le précipité. Comme on n'ajoute à chaque précipitation que le dixième de la quantité de réactif nécessaire, on obtient un chromate basique dans lequel prédominent l'erbium, l'holmium, le thulium, etc.... Le précipité devient cristallin. On le sépare, on le lave et on le réduit en milieu acide par l'alcool pour préparer d'abord l'oxalate et enfin l'oxyde.

Les eaux mères rouges sont additionnées d'une nouvelle quantité de chromate de potassium en même temps que d'une quantité suffisante d'ammoniaque pour la neutralisation, c'est-à-dire jusqu'à coloration jaune. Il se forme alors un nouveau dépôt, floconneux, puis cristallin. En continuant méthodiquement cette opération, la deuxième portion ne contient, le plus souvent, que du chromate basique d'yttrium.

Muthmann et Böhm ([291]) ont déterminé les conditions dans lesquelles le fractionnement présente les meilleures chances de succès. D'après eux, la solution des terres et celle du réactif doivent être très diluées. Le liquide doit bouillir constamment pendant la précipitation qui doit être effectuée en versant le réactif, goutte à goutte, dans la dissolution des terres.

On obtient ainsi des sels du type normal : $R^2(CrO^4)^3$, nH^2O.

Dennis et Benton Dales ([292]) ont de nouveau étudié le fractionnement des terres yttriques brutes par le chromate de potassium. D'après ces auteurs, cette méthode est très commode pour obtenir de l'yttria exempte des autres terres, cette substance étant séparée assez pure après un nombre relativement restreint de fractionnements. Le mélange des oxydes des premiers fractionnements est encore très compliqué et la méthode des chromates ne paraît pas devoir agir suffisamment.

Les terres à spectre d'absorption s'accumulent dans les premiers pré-

SAN et ÉTARD. C. R. **122**-573-1896. — ([291]) MUTHMAN et BÖHM. Ber. Chem. Gesell. **33**-42-1900. — ([292]) DENNIS et BENTON DALES. Am. Chem. Soc. J. **24**-401-1902; HOFFMANN et KRÜSS.

[G. URBAIN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

cipités sans qu'il paraisse y avoir de séparation entre l'erbium et l'holmium.

Fractionnement des formiates ([133-283-141]). — Les formiates des terres yttriques se fractionnent en présence d'acide formique. Les terres à gadoline, puis les terbines précipitent d'abord par concentration des dissolutions sous forme micro-cristalline. Les eaux mères renferment les terres yttriques et une proportion notable de terbine qui cristallisent ensemble en jolis cristaux, mais qui ne se fractionnent plus. Urbain a proposé de poursuivre ces fractionnements par addition d'alcool.

Fractionnement des oxalates ([258-126]). — Dans ces fractionnements, les terres à terbine précipitent en premier, avec l'erbine. La dissolution des terres, chaude et faiblement acide, est additionnée d'oxalate de potasse jusqu'à ce qu'il se produise un trouble persistant. Par refroidissement, les oxalates se déposent lentement. Les premiers précipités sont cristallins; les derniers riches en yttria sont pulvérulents. L'épuisement par les acides les dissout dans l'ordre inverse. Les oxalates sont calcinés. Les oxydes sont lavés à l'eau pour en séparer le carbonate de potassium et l'on répète les opérations.

Lecoq de Boisbaudran ([144-207]) ajoute de l'acide oxalique aux solutions acides jusqu'à ce qu'il se produise un trouble. Il fractionne ensuite en neutralisant l'acide peu à peu par l'ammoniaque.

Krüss ([296]) épuise, à l'ébullition, les oxalates *bruts* avec des dissolutions d'oxalate de potasse. Les terres incolores passent en solution de préférence aux terres colorées.

Les dissolutions obtenues sont oxydées par l'acide nitrique pour éliminer l'acide oxalique qui gênerait la précipitation par l'ammoniaque.

Méthodes basées sur les différences de basicité. — *Fractionnements par les alcalis.* — Cette méthode est, en général, combinée avec les précédentes. Elle présente l'avantage de permettre d'opérer sur peu de matière et n'est guère employée que dans ce cas; les précipités d'hydrates étant volumineux et longs à laver. L'alcali que l'on emploie de préférence est l'ammoniaque. Ces précipitations se font toujours en liqueur diluée.

Par cette voie, le samarium précipite avant le didyme et peut en être séparé ([207-83-237-93-171]). Lecoq de Boisbaudran a constaté depuis que le samarium et la terre Z_δ précipitent avant le gadolinium ([298]). Benedicks ([280]) utilise cette propriété pour la préparation de la gadoline.

Lecoq de Boisbaudran opère en présence d'acétate d'ammoniaque et en solution très diluée. L'ammoniaque ne détermine de précipité qu'après un jour ou deux de repos.

D'après Delafontaine ([300]), ces solutions se coagulent par l'ébullition après avoir été dialysées.

Suivant Lecoq de Boisbaudran ([168]), la terbine vraie, à oxyde sombre, précipite par l'ammoniaque avant les terbines Z_δ et Z_γ.

Z. anorg. Chem. **4**-27-1893. — ([297]) Lecoq de Boisbaudran. C. R. **88**-522-1879 (83). — ([298]) Lecoq de Boisbaudran. C. R. **111**-595-1890. — ([300]) Delafontaine. Chem. N. **73**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Hoffmann et Krüss ([302-303]) traitent la dissolution alcoolique des chlorures des terres par l'aniline. Si les dissolutions renferment 50 pour 100 d'alcool, à la température de 0° on n'obtient pas de précipité par addition d'une solution alcoolique d'aniline. La précipitation s'effectue graduellement lorsque la liqueur revient à la température ordinaire. Les terres de poids atomique élevé précipitent d'abord. Les terbines précipitent avant le gadolinium.

D'après ces auteurs, les terres holmiques qui ne se fractionnent plus par le sulfate de potassium se scindent encore par le fractionnement à l'aniline ([305]).

Krüss et Brœkelman ont appliqué la même méthode aux terres du groupe de l'erbium ([304]).

Drossbach ([146]) fractionne les terres yttriques avec la magnésie qui précipite d'abord l'ytterbium et l'erbium.

E. et G. Urbain ([306]) ont séparé l'yttrium de l'erbium et de l'ytterbium par l'ammoniaque diluée, en employant comme matière première du fractionnement une terre rose ne présentant plus trace de terbines. En présence de ces dernières, la séparation des terres yttriques s'effectue mal quand on cherche à les classer par ordre de basicité. Ces méthodes ne sont avantageuses que pour séparer les bases faibles comme celles de l'ytterbium et de l'erbium. Elles ne permettent pas de séparer convenablement les terbines de l'yttria.

Fractionnement par voie électrolytique. — Krüss ([307]) soumet la dissolution des chlorures à l'électrolyse à l'aide de quatre éléments Bunsen. Il se dégage du chlore au pôle positif et de l'hydrogène au pôle négatif. L'acide chlorhydrique, s'éliminant ainsi peu à peu, les terres précipitent lentement à l'état d'hydrates. Ce fractionnement se comporte, vis-à-vis des terres rares, comme la précipitation fractionnée par les alcalis.

Méthode des sels basiques d'Auer von Welsbach ([308]). — La dissolution des nitrates est portée à l'ébullition. On la verse dans un mortier et on la broie avec une partie des oxydes provenant de la calcination des oxalates. Si, à la dissolution bouillante des nitrates, on ajoutait les oxydes directement, la matière s'attacherait au fond du vase. On peut encore ajouter les oxydes à la dissolution froide. Dès que la teinte a passé du jaune au rose, on porte à l'ébullition pendant un temps très court. Les premières fractions renferment le scandium, l'ytterbium et l'erbium.

Les dernières fractions, qui sont incolores, renferment l'yttrium et les terbines.

Fusion des nitrates ([309]). — La dissolution des nitrates est évaporée à siccité dans une capsule de platine et l'on maintient le résidu en fusion jusqu'à ce qu'il se dégage des vapeurs rutilantes. Après refroidissement,

284-1896. — ([302]) Hoffmann et Krüss; Z. anorg. Chem. **3**-60-1893. — ([303]) Krüss et Hoffmann. Z. anorg. Chem. **3**-407-1893. — ([304]) Krüss et Brœkelmann. An. Chem. Pharm. Lieb. **261**-1-1890. — ([306]) E. et G. Urbain. B. Soc. Ch. (3)-**19**-546-1898. — ([307]) Krüss. Z. anorg. Chem. **3**-44-1893. — ([308]) Auer von Welsbach (185). — ([309]) Berlin. Forh. Nat. Kiob.

[G. URBAIN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

on reprend par le moins possible d'eau bouillante qui dissout la masse fondue et laisse ensuite déposer des cristaux roses riches en erbium ([127]).

Si les terres ont été débarrassées préalablement du gadolinium et des terbines, on obtient aisément de l'yttria pure en abondance ([311]).

En poussant la fusion jusqu'à consistance pâteuse, on obtient des sels plus basiques, insolubles dans l'eau, que l'on peut séparer par filtration ([271-272]). On peut isoler ainsi en commençant l'énumération par les bases les plus faibles : la scandine ([152]), l'ytterbine ([153]), la thuline, l'erbine et l'holmine ([315]), les terbines, l'oxyde de victorium ([183]) et enfin l'yttria.

La séparation de l'ytterbine est facilitée si l'on élimine au préalable les terres holmiques ([311]).

Fractionnement par le carbonate d'ammonium et l'acide acétique étendu ([202]). — Les hydroxydes des terres yttriques sont assez solubles dans les solutions concentrées de carbonate d'ammoniaque ([76-207]).

Les terres à équivalent élevé se dissolvent plus volontiers que l'yttria. Si, à la portion dissoute, on ajoute lentement de l'acide acétique dilué, il arrive un moment où l'addition de nouvel acide ne produit plus de précipité. A la liqueur séparée du précipité, on ajoute de l'acide chlorhydrique et la dissolution du chlorure est précipitée ensuite par l'ammoniaque. Les hydroxydes sont de nouveau dissous dans le carbonate d'ammonium saturé et l'on recommence la précipitation par l'acide acétique dilué.

Cette méthode semble concentrer le terbium et l'yttrium à une extrémité des séries et l'erbium et l'ytterbium à l'autre extrémité. L'holmium, le thulium et le dysprosium se concentrent dans les fractions du milieu.

Méthodes qui permettent de suivre le processus des fractionnements. — Avec une complexité élémentaire aussi grande que celle des terres rares et des moyens aussi pauvres pour leur séparation, il est nécessaire de suivre constamment la marche des fractionnements à l'aide de procédés précis. On ne saurait employer dans ce but trop de caractères susceptibles de se contrôler mutuellement.

Parmi ceux-ci, il faut citer, en première ligne, les caractères spectroscopiques et la détermination des équivalents qui sont susceptibles de mesures.

Un expérimentateur, exercé dans la chimie des terres rares, pourra juger des progrès accomplis dans les séparations, en comparant la coloration des dissolutions et celle des terres, mais ces moyens sont en principe peu recommandables.

Spectroscopie des terres rares. — L'étude spectroscopique des terres rares peut se subdiviser en cinq chapitres :

1° Spectres d'absorption;

448-1860. — ([311]) E. et G. Urbain. C. R. **132**-136-1901. — ([315]) Cleve. C. R. **91**-381-1880.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

2° Spectres d'émission des oxydes;
3° Spectres d'étincelle;
4° Spectres d'étincelle renversée;
5° Spectres de phosphorescence cathodique.

Il est nécessaire de déterminer ces spectres au point de vue qui nous occupe, dans des conditions précises, car les observations spectrales peuvent elles-mêmes varier avec les circonstances de leur production.

Spectres d'absorption. — Les éléments rares dont les composés et les dissolutions présentent un spectre d'absorption sont les suivants : le praséodyme, le néodyme et le samarium parmi les terres du groupe cérique; le thulium, l'erbium, l'holmium, le dysprosium, parmi les terres du groupe yttrique. Les terres du groupe intermédiaire ne paraissent pas présenter de spectre d'absorption, ces terres étant incolores; toutefois l'europium présente un faible spectre d'absorption que Demarçay (119) attribua d'abord à un nouvel élément inconnu de ce groupe. Mais ce spectre n'ayant jamais varié d'intensité dans les divers fractionnements qu'il prolongea sur l'europine, il admit ensuite qu'on le pouvait considérer comme caractéristique de ce corps tout en réservant sa première hypothèse. Urbain et Lacombe ont obtenu la terre de Demarçay et ils ont observé que cette terre, exempte de samarium et de gadolinium, conserve un équivalent constant. Le poids atomique de l'europium est, d'après ces auteurs, égal à 151.79.

De tous les éléments de la chimie, les éléments des terres rares sont les seuls dont les termes colorés présentent à l'absorption un spectre de bandes nettement discontinu. Ce caractère permet de déceler immédiatement leur présence dans un mélange.

En dissolution aqueuse, neutre et suffisamment diluée, les divers sels de chacune des terres absorbantes donnent le même spectre. Les spectres des dissolutions concentrées ou plus ou moins acides des divers sels d'un même élément présentent des différences sensibles. Les sels solides, fondus ou dissous dans des solvants divers, présentent des spectres nettement différents, mais pour un même élément, bien que le nombre et la position des diverses bandes soient variables, ces spectres conservent entre eux une certaine parenté provenant de ce que les bandes occupent à peu près les mêmes régions spectrales.

En dissolution, l'intensité des bandes varie suivant la loi générale de l'absorption avec la concentration et l'épaisseur sous lesquelles s'effectue l'observation spectroscopique.

Lorsque l'on examine les spectres d'absorption de mélanges complexes, les bandes de longueurs d'onde voisines de divers éléments peuvent se superposer et faire supposer soit l'existence de bandes nouvelles caractéristiques d'éléments nouveaux, soit le renforcement de bandes anciennes de certains éléments. De même en dissolution très diluée, les bandes faibles de certaines terres cessent d'être visibles et on a pu conclure, de

— (321) Gladstone. J. Chem. Soc. **10**-219-1857. — (325) Hartley. Chem. N. **29**-148-1874; Proc.

[G. URBAIN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ces disparitions, à des dédoublements qui sont, en réalité, le plus souvent fictifs. C'est pour avoir méconnu ces causes d'erreur que Krüss et Nilson ont admis l'existence d'une foule d'éléments dont des recherches ultérieures et plus judicieuses ont fait table rase. De même la théorie « une bande, un élément » trouvait là son origine. Les innombrables travaux, publiés sur les spectres d'absorption des terres rares, ont mis à peu près au point les questions qui s'y rattachent. Pour suivre la marche ascendante des fractionnements des terres rares, on peut mettre à profit cette propriété constante que les terres rares, d'un même groupe, s'accompagnent toujours et se séparent pour ainsi dire les unes des autres par glissements successifs. De la présence de certaines bandes et de l'intensité qu'elles présentent par rapport à la masse de substance examinée, on peut déduire approximativement quelles terres incolores s'y trouvent simultanément et dans quel rapport se trouvent les constituants du mélange. Ainsi, une terre, qui présente un faible spectre de praséodyme, se compose principalement de lanthane et une terre n'en renferme pas sensiblement si elle présente seulement à l'absorption des traces de néodyme en l'absence du praséodyme. Une terre, qui renferme des traces de samarium et de dysprosium à l'absorption, renferme de la gadoline et des terbines, etc.

Dans les fractionnements, l'observation des spectres d'absorption est donc un auxiliaire puissant et indispensable. L'examen de ces spectres est, en outre, très aisé et ne nécessite aucun dispositif spécial. Les spectroscopes les plus simples et les moins dispersifs sont ceux qui s'y prêtent le mieux. Un expérimentateur exercé se sert, dans la plupart des cas, d'un spectroscope à main, à l'aide duquel il observe les dissolutions soit par transparence, soit même par réflexion.

Ancien didyme. — Le spectre d'absorption de l'ancien didyme a été l'objet d'un grand nombre de recherches parmi lesquelles il faut citer les travaux de Gladstone [321] qui observa ce spectre pour la première fois, de Bührig [217] qui fixa à $\frac{1}{54545}$ la quantité de didyme correspondant à la limite de perception de son spectre d'absorption sous une épaisseur de 52 cm, de Hartley [325] qui attira l'attention sur les variations spectrales observées par les variations de température, de Lecoq de Boisbaudran et Smith [81] qui montrèrent l'influence de l'acidité, de Lippich qui étudia l'influence de la dilution et de l'épaisseur sous laquelle sont effectuées les observations, de Bunsen [326] qui montra dans les cristaux l'existence de plusieurs spectres en lumière polarisée, de Becquerel [327] sur le même sujet et sur les spectres de sels solides en lumière simple, de Bahr et Bunsen [27] qui ont proposé la spectrophotométrie d'absorption du didyme pour sa détermination quantitative, de Becquerel [329] qui étudia

Roy. Soc. **22**-241-1874. — [326] Bunsen. An. Ph. Chem. Pogg. **128**-100-1866. — [327] H. Becquerel. C. R. **102**-106-1886; C. R. **103**-198-1886; C. R. **104**-165-1887; C. R. **104**-777-1887; C. R. **104**-1691-1887. — [329] H. Becquerel. C. R. **96**-1215-1885. — [330] Soret.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

son spectre d'absorption dans l'infra-rouge, de Soret[330] qui fit une étude analogue dans l'ultra-violet ; d'Erk[210], d'Erdmann[332], de O. N. Rood[335], de Bunsen[334-326], de Demarçay[93-109-94], de Delafontaine[80], de Thalen[337], de Claës[338], de Cossa[339-58], de Smith[340], de Hood[341], de Brauner[89], de Crookes[343], Humpidge[344], Hartley[345], Bailey[34-97], Krüss et Nilson[347], Kiesewetter et Krüss[99], Hartinger[349], Liveing[350], Drossbach[350 a], Purvis, Waegner[350 b], etc.

Composants du didyme. — Le spectre d'absorption des composants du didyme, a été successivement étudié par Auer von Welsbach[90] qui les a découverts, par Thompson[98], Crookes[100], Schöttlander[102], Urbain[355], Boudouard[356-264], Carl von Scheele[105].

Par l'analyse spectrophotométrique, Muthmann et Stützel[358] admettent que le didyme renferme constamment, dans les mélanges extraits des minéraux, deux fois plus de néodyme que de praséodyme.

Le spectre d'absorption du néodyme, en solution chlorhydrique concentrée, a été déterminé très exactement par Demarçay[104].

Samarium et europium. — Le spectre d'absorption visible du samarium a été décrit pour la première fois par Lecoq de Boisbaudran[169-85]. Il fut étudié ensuite par Krüss[361] et par Bettendorf[114]. Soret[403] a décrit la partie ultra-violette et Becquerel[329] la partie infra-rouge.

Le spectre d'absorption du samarium pur a été décrit récemment par Demarçay[365-119]. Quelques-unes des bandes de l'europium avaient été attribuées au samarium. L'europium est le seul élément de la série des terres rares qui présente un spectre d'absorption dont toutes les bandes soient faibles. Pour cette raison, Demarçay ne paraît pas être certain que l'europium soit bien l'élément auquel appartient ce spectre. Cependant ce spectre étant composé de bandes remarquablement étroites, Urbain et Lacombe pensent que c'est peut-être à cette circonstance qu'est due la très faible coloration des sels d'europium.

Ancienne erbine. — Le spectre d'absorption visible de l'ancienne erbine fut d'abord décrit par Bahr et Bunsen[366] puis par Thalen[367]. La partie ultra-violette de ce spectre fut l'objet des recherches de Soret[368] et la partie infra-rouge de celles de Becquerel. Liveing[370] a étudié récem-

C. R. **88**-422-1879. — [332] Erdmann. J. prakt. Chem. **85**-394-1862. — [335] O. N. Rood. Am. J. Sc. (2)-**34**-129-1862. — [334] Bunsen. An. Chem. Pharm. Lieb. **131**-255-1864; (326). — [337] Thalen. An. Ch. Ph. (4)-**18**-258-1869. — [338] Claës. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-**3**-404-1878. — [339] Cossa. Gazzet. ch. ital. **10**-465-1880; Gazzet. ch. ital., **13**-280-1883. — [340] Smith. Am. Chem. J. **5**-80-1883. — [341] Hood. Chem. N. **52**-271-1885. — [343] Crookes. Chem. N. **54**-27-1886. — [344] Humpidge. Chem. N. **53**-154-1886. — [345] Hartley. Chem. N. **53**-179-1886. — [347] Krüss et Nilson. Ber. Chem. Gesell. **21**-585-1888. — [349] Hartinger. Monatsh. Chem. **12**-362-1891. — [350] Liveing. Trans. Camb. Phil. Soc. **18**-298-1900. — [350 a] Drossbach. Ber. Chem. Gesell. **35**-91-1902. — [350 b] Purvis. Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**-206-1903; **12**-202-1903, Waegner. Ber. Chem. Gesell. **36**-3055-1903. — [355] Urbain. B. Soc. Ch. (3)-**19**-381-1898. — [356] Boudouard. C. R. **126**-900-1898. — [357] Scheele. Z. anorg. Chem. **27**-55-1901. — [358] Muthmann et Stützel. Ber. Chem. Gesell. **32**-2653-1899. — [361] Krüss. Ber. Chem. Gesell. **20**-2134-1887. — [363] Soret. C. R. **91**-378-1880. — [365] Demarçay. C. R. **130**-1185-1900. — [366] Bahr et Bunsen. An. Ph. Chem. Pogg. **155**-566-1875. — [367] Thalen. C. R. **91**-326-1880. — [368] Soret. C. R. **91**-378-1880. —

[*G. URBAIN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ment l'influence des variations de température et de la concentration sur le spectre des terres colorées de l'erbine.

La découverte de l'ancien holmium, mélange d'holmium vrai et de dysprosium, ou X de Soret est due aux observations spectroscopiques de ce savant[568].

Becquerel[529] l'étudia ultérieurement ainsi que Cleve[150] et Thalen[567] qui ont décrit en outre les spectres d'absorption du nouvel erbium et du thulium.

Lecoq de Boisbaudran[161] a, le premier, observé le spectre du dysprosium; ce spectre a été l'objet des recherches de Crookes[576] et de Krüss et Nilson[96].

Urbain[165] a montré récemment comment ces divers spectres se modifient par le fractionnement des terres yttriques brutes à l'état d'éthylsulfates.

Spectres d'émission des oxydes. — Les oxydes rares dont les sels sont colorés et qui présentent des spectres d'absorption, émettent, quand on les porte à l'incandescence, seuls ou mélangés avec d'autres oxydes comme l'alumine ou la magnésie, ou encore à l'état de sels fondus, une lumière dont le développement spectral est discontinu. A la place approximative des bandes obscures des spectres d'absorption; on observe des bandes lumineuses se détachant sur un fond plus sombre. Ces spectres d'émission rappellent les spectres d'absorption par la position générale des bandes, mais ne coïncident pas exactement avec eux. Ils sont d'ailleurs d'un usage restreint et ne s'emploient pour ainsi dire pas pour le contrôle des fractionnements.

Le spectre d'émission de l'ancien didyme a été étudié par Bunsen[185], puis Bahr et Bunsen[127] ont observé le spectre de cet oxyde fondu avec l'acide phosphorique. Ce spectre coïncide avec celui du néodyme pur[90]. Il est profondément modifié par addition d'erbine, mais en fondant le mélange avec de l'acide phosphorique, on obtient de nouveau le spectre primitif.

Par calcination prolongée dans la flamme, l'oxyde de néodyme donne un spectre de bandes indistinct. Ce spectre est d'une grande netteté quand on calcine un mélange renfermant beaucoup d'alumine et peu de néodyme. L'existence d'un grand nombre de bandes nettes met en évidence la non-coïncidence de ce spectre avec celui des dissolutions. Un mélange de néodyme et de magnésie donne également un spectre discontinu, mais distinct du spectre que l'on obtient avec l'alumine[540].

L'oxyde de praséodyme ne présente pas de spectre d'émission discontinu, mais quand cet oxyde est mélangé à l'alumine, on observe un spectre discontinu très net[583]. Lecoq de Boisbaudran[81], puis Bettendorf[114] ont observé le spectre d'émission de l'oxyde de samarium et y ont

[576] Crookes. Chem. N. **54**-13-1886. — [580] Bahr et Bunsen. An. Chem. Pharm. Lieb. **131**-255-1864. — [586] Bahr. An. Chem. Pharm. Lieb. **135**-376-1865. — [589] Lecoq de Bois-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

trouvé plus de bandes brillantes que l'on n'observe de bandes d'absorption dans les solutions.

Bahr (386) observa, le premier, les spectres d'émission des terres rares en examinant, au spectroscope, l'erbine incandescente. Il a décrit ce spectre en commun avec Bunsen (366). Thalen (367) reprit cette étude. Fondu avec l'acide phosphorique ou avec l'acide borique, l'oxyde d'erbium présente un spectre qui diffère sensiblement du spectre de l'oxyde (389). Enfin Thalen (366) a décrit le spectre d'émission de l'oxyde de thulium.

Spectres d'étincelle. — Les spectres d'étincelle présentent, sur les spectres d'absorption, l'avantage de déceler indistinctement les métaux dont les sels sont incolores et ceux dont les sels sont colorés. Mais il ne faut pas perdre de vue que les réactions spectrales ne sont pas également sensibles pour tous les éléments et que ces spectres sont souvent très différents suivant le dispositif électrique qui donne naissance à l'étincelle.

Lecoq de Boisbaudran emploie une bobine d'induction à fil long et fin, Demarçay une bobine d'induction à fil gros et court, et cette simple différence modifie et les spectres et leur sensibilité. L'emploi de condensateurs complique ces spectres, mais en accroît l'éclat. Les éléments rares, qui se décèlent le mieux à l'étincelle, sont : le lanthane, le gadolinium, l'europium, l'ytterbium et l'yttrium. L'yttrium est particulièrement sensible au spectroscope, et, avec un dispositif insuffisant, des terres yttriques, d'équivalents très différents, peuvent présenter, à l'étincelle, toutes le même spectre, précisément celui de l'yttrium (391).

Il est remarquable que ce soit les terres incolores qui présentent, à l'étincelle, le plus de sensibilité.

Le spectre du cérium a été décrit par Bunsen (185), Thalen (357) et Brauner (89). Celui du lanthane (395–357–183–89) a été étudié par les mêmes auteurs et en outre par Bettendorf (101).

Le spectre de l'ancien didyme a été décrit par Bunsen (185) et par Thalen (398). Auer von Welsbach (90) a étudié les spectres caractéristiques d'étincelle du néodyme et du praséodyme. Le spectre d'étincelle du samarium a été décrit par Thalen (398) et par Bettendorf (114).

Demarçay (402–395) considère le spectre d'étincelle du samarium comme peu caractéristique de cet élément. D'après cet auteur, un certain nombre de raies qu'Exner (403) attribue au samarium appartiennent à l'europium et il considère le spectre de ce dernier élément comme très sensible.

Le spectre du gadolinium a d'abord été décrit par Lecoq de Boisbaudran (168), puis par Bettendorf (170) et par Benedicks (280). D'après Demarçay (173), la gadoline de ces savants était souillée de terbine. Il considère le spectre obtenu par le dispositif de Lecoq de Boisbaudran comme moins caractéristique du gadolinium que celui qu'on obtient avec la bobine

BAUDRAN. C. R. **76**-1080-1873. — (395) THALEN. B. Soc. Ch. (2)-**22**-350-1874. — (398) THALEN. J. Phys. (2)-**2**-446-1883. — (402) DEMARÇAY. C. R. **130**-1185-1900. — (403) EXNER. Sitz. Akad. Wien. 109-1900. — (411) LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. **88**-1342-1879. — (412) AUER

[*G. URBAIN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

d'induction à fil court. Les raies du gadolinium sont toutefois inférieures en sensibilité à celles de l'yttrium, de l'ytterbium et de l'europium.

Le spectre des terbines a été l'objet des recherches de Lecoq de Boisbaudran[175] qui a décrit celui de la terre Z_γ. Demarçay[158] a décrit quelques raies des terres Γ et Δ de ce groupe.

Le spectre d'étincelle des terres du groupe erbique a été décrit par Thalen[367], mais il reconnait qu'il a attribué à ces corps quelques raies qui appartiennent à l'ytterbium dont il a décrit le spectre ultérieurement ainsi que Lecoq de Boisbaudran[415] et Auer von Welsbach[412]. Demarçay[158], qui avait repris récemment l'étude des spectres du groupe erbique, a décrit deux raies qui appartiennent à la terre Ω, et plusieurs raies qui sont dues à la terre Θ. L'étude du spectre de l'yttrium est dû à Bunsen[183], à Thalen[537] et à Auer von Welsbach[412]. Thalen[417] a décrit en outre le spectre du scandium.

Spectres d'étincelle renversée. — La découverte de ces spectres et leur étude sont dues à Lecoq de Boisbaudran. Ils s'obtiennent, avec le dispositif de cet auteur, par simple renversement de l'étincelle en changeant le sens du courant. On obtient ainsi des bandes de phosphorescence très comparables aux bandes de phosphorescence cathodique découvertes par Crookes.

Ces spectres paraissent être plus particulièrement les réactifs sensibles des terbines. Bien qu'elles puissent déceler des traces de certains éléments, ces bandes peuvent être masquées par la présence de plusieurs corps comme le ruthénium, le platine et le fer[418].

Parmi les terres phosphorescentes qui souillent plus particulièrement l'yttria, Z_α et Z_β donnent des spectres de renversement qui coïncident avec les bandes cathodiques que Crookes[419-174-286-144] désigne par G_α G_β G_γ G_δ G_ε.

L'yttria pure ne donne pas de phosphorescence à l'étincelle renversée.

Dans les terres, qui accompagnent le samarium, on observe la phosphorescence Z_ε[175] que Demarçay[365] attribue à l'europium.

Le samarium donne également un spectre de renversement[115] dont les bandes varient d'intensité relative avec la position de l'étincelle. Demarçay[119] en a complété récemment la description.

D'après ce dernier auteur, le gadolinium pur ne donne pas de spectre de renversement, mais l'europium en présente un qu'il a décrit en détail.

Spectres de phosphorescence cathodique. — Dans les tubes de Crookes, certaines substances, exposées aux décharges cathodiques, deviennent phosphorescentes; mais cette phosphorescence ne présente pas, en général, à l'examen spectroscopique, un spectre discontinu. Il n'en est pas de même pour les terres rares[426].

von Welsbach. Monatsh. **5**-1-1884. — [417] Thalen. C. R. **91**-45-1880. — [419] Lecoq de Boisbaudran. C. R. **103**-145-1886; C. R. **117**-199-1893; C. R. **130**-1185-1900. — [424] Demarçay. C. R. **132**-1484-1901. — [426] Crookes. Proc. Roy. Soc. **35**-262-1883; Proc.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Dans cette série, les sulfates anhydres donnent en général de plus beaux spectres que les oxydes et Crookes[427] les emploie de préférence pour contrôler le processus de ses fractionnements. On provoque de fort beaux spectres en mélangeant les terres rares avec des oxydes incolores qui n'en donnent pas par eux-mêmes et qui jouent ainsi le rôle de dissolvants solides. Mais ces spectres sont très variables avec la nature de ces dissolvants : chaux, alumine, zircone[428-42-423], etc.

Crookes considère d'abord le spectre de phosphorescence des terres yttriques comme caractéristique de l'yttrium. Lecoq de Boisbaudran ne partage pas cette opinion et soutint que l'yttrium pur ne donne pas de phosphorescence. Crookes maintint que les phosphorescences attribuées aux terres Z_α et Z_β par Lecoq de Boisbaudran [286-175-149] sont dues à l'yttrium, mais il attribua certaines bandes au samarium[430]. Il décrivit le spectre de phosphorescence du samarium et observa dans ce spectre une bande anomale S_δ[431-430] que Demarçay attribue à l'europium. Mais Bettendorf[171] n'a pas observé que le samarium donnât un spectre cathodique et, d'après lui, les bandes, attribuées par Crookes au samarium, appartiennent au gadolinium. D'après Lecoq de Boisbaudran, le gadolinium pur ne donne pas de phosphorescence[433].

Crookes[434] a décrit les phosphorescences dues à l'erbium et a montré que le cérium[435] ne donne pas de spectre cathodique. Mais, d'après lui[436] et d'après Bettendorf[437], le lanthane donne une belle phosphorescence verte qui se résout au spectroscope en bandes très claires et très nettes. Muthmann et Baur[438] attribuent la phosphorescence cathodique de l'yttria principalement au gadolinium et à l'yttrium lui-même. Mais d'après Baur et Marc[439], les phosphorescences, attribuées à l'yttrium, au gadolinium et au lanthane par les auteurs précédents, sont dues à l'erbium, au néodyme et au praséodyme. Quand l'yttrium, le gadolinium et le lanthane sont purs, leurs sels ne présentent pas de phosphorescence cathodique.

Dans les terres intermédiaires entre la terbine vraie et l'yttria, Crookes[183] a extrait la terre phosphorescente dont il a nommé victorium le radical métallique.

Il semble donc bien, d'après ce qui précède, que les luminescences cathodiques sont dues à la présence de traces de terres à spectre d'absorption noyées dans des dissolvants solides incolores. Mais bien que cette conclusion paraisse se dégager enfin [440a], conformément à l'opinion de Lecoq de Boisbaudran, il n'en demeure pas moins exact que l'emploi des

Roy. Soc. **32**-206-1881. — [427] Crookes. Ph. T. Roy. Soc. 891-1883. — [428] Lecoq de Boisbaudran. C. R. **110**-24-1890; C. R. **110**-67-1890. — [430] Crookes. C. R. **100**-1580-1885. — [431] Crookes C. R. **100**-1495-1885. — [433] Crookes. Chem. N. **54**-39-1886; Proc. Roy. Soc. **40**-50-1886; C. R. **102**-646-1886. — [434] Crookes. C. R. **102**-506-1886. — [435] Crookes. C. R. **92**-1281-1881. — [436] Crookes. Chem. N. **56**-62-1887. — [438] Muthmann et Baur. Ber. Chem. Gesell. **34**-2460-1901. — [439] Baur et Marc. Ber. Chem. Gesell. **34**-2460-1901. — [440a] Marignac. Bibl. Genève. **17**-373-1887.

[G. URBAIN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

spectres de phosphorescence ne se recommande pas toujours comme un guide sûr pour le contrôle de la séparation des terres rares.

Détermination des équivalents. — La détermination des équivalents des terres rares, au fur et à mesure qu'elles se fractionnent, donne des renseigements précieux sur le progrès des séparations.

En ce qui concerne les terres cériques, il devient tout à fait inutile de suivre la marche des fractionnements par ce genre de mesure, parce que les poids atomiques des éléments de ce groupe sont très voisins; en outre les divers caractères des terres correspondantes sont très nets et les méthodes, qui permettent de les séparer, sont parfaitement connues aujourd'hui. Pour la séparation des terres samariques et gadoliniques, ce genre de mesures présente déjà plus d'intérêt. Mais, dans le groupe des terbines et des terres yttriques, la détermination des poids atomiques devient absolument indispensable, parce que les caractères de ces terres sont encore mal définis; ce genre de déterminations ne nécessite pas dans ce groupe une précision trop grande qui entraverait la rapidité des mesures, et par suite, celle de ces séparations déjà si longues et si fastidieuses. En effet, le poids atomique des éléments de ce groupe varie de 173, poids atomique de l'ytterbium, à 45, poids atomique du scandium. Toutefois, dans les fractionnements, le scandium, base très faible, accompagne l'ytterbium qui partage avec lui ce caractère; et, parmi les bases plus fortes, les équivalents des terres sont en général abaissés par la présence de l'yttrium dont le poids atomique est 89 et élevés par celle des terbines dont les poids atomiques dépassent 160.

Dès lors, lorsqu'on sait à quel genre de bases s'appliquent ces mesures et quelles terres absorbantes les accompagnent, on peut, avec un peu d'exercice, se rendre parfaitement compte de la nature d'une terre yttrique et du rapport approximatif de ses constituants, abstraction faite nécessairement des terres inconnues et extrêmement rares, qui paraissent pulluler dans ce groupe le plus complexe de toute la chimie.

L'équivalent de ces terres se déduit en général de la tranformation du sulfate en oxyde ou inversement; et tous les chimistes qui ont fractionné les terres yttriques en ont fait usage.

Pour déterminer les équivalents par la synthèse des sulfates, la méthode la plus pratique est la suivante : on pèse environ $0^{gr},5$ d'oxydes calcinés à haute température dans une petite capsule de platine tarée. Les oxydes sont noyés ensuite dans de l'eau distillée et additionnés d'acide nitrique avec précaution afin de les dissoudre sans provoquer une réaction trop violente. A la solution étendue des nitrates, on ajoute peu à peu de l'acide sulfurique dilué et l'on concentre lentement la dissolution des sulfates. Lorsque cette opération est terminée, on chauffe progressivement et très lentement la capsule au bain d'air afin d'éliminer l'acide sulfurique en excès sans risquer des projections de matière en dehors de la capsule. On continue à chauffer, au-dessous du rouge, jusqu'à poids

— (441) Krüss et Loose. Z. anorg. Chem. 4-161-1895. — (442) Mendeleef. An. Chem. Pharm.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

constant. Il est nécessaire de faire les pesées très rapidement, de préférence avec une balance apériodique pour éviter que les sulfates anhydres n'absorbent de l'eau pendant cette opération. Les refroidissements s'effectuent nécessairement dans des dessiccateurs hermétiques.

Les sulfates des terres yttriques se décomposent plus aisément que les sulfates des terres cériques qui sont des bases plus fortes, et l'on obtient des résultats très exacts dans la mesure des équivalents, en décomposant ces sulfates à haute température, à une centaine de degrés au-dessous du point de fusion du platine. Cette opération ne présente pas certains inconvénients de la méthode précédente qui donne presque toujours des résultats trop faibles. Elle pourra d'ailleurs lui servir avantageusement de contrôle. Les sulfates anhydres, préparés comme nous l'avons décrit plus haut, sont pesés rapidement dans un petit creuset de platine taré. Ce creuset est introduit dans un second creuset de platine que l'on recouvre de son couvercle et l'ensemble est chauffé dans un petit four à parois réfléchissantes actionné par un chalumeau puissant. On chauffe ainsi jusqu'à poids constant. Toutes ces opérations peuvent être effectuées en moins d'une heure. Le calcul de l'équivalent de la terre ou du poids atomique du radical métallique est des plus simples.

La principale difficulté de ce genre de mesures consiste à préparer ainsi les sulfates anhydres exempts d'acide libre. Cet inconvénient, qui serait de la plus haute importance s'il s'agissait de mesures rigoureuses de poids atomiques, perd beaucoup de sa gravité dans ce genre de mesures où l'on se propose d'obtenir seulement des valeurs relatives pour lesquelles l'erreur absolue et systématique est ainsi considérablement réduite. Dans ces mesures, il faut autant que possible éviter l'emploi de creusets neufs qui perdent souvent du poids par forte calcination.

On obtient des résultats plus exacts en dosant l'eau dans les sulfates hydratés, préparés par cristallisation au bain-marie, ces sulfates ayant été préalablement débarrassés de l'excès d'acide sulfurique par une précipitation par l'alcool. La calcination du sulfate anhydre permet ensuite de contrôler le nombre donné par le dosage de l'eau.

La transformation des oxalates en oxydes par calcination directe, qui a été employée quelquefois, ne convient guère à ce genre de déterminations : l'état d'hydratation de ces sels est assez variable; d'autre part, les oxalates des terres rares retiennent toujours, à l'état d'oxalosels, des proportions sensibles des acides provenant des sels qui ont précédé leur transformation à l'état d'oxalates.

On a toutefois proposé des moyens qui semblent moins précis encore. Krüss et Loose[441] conseillent de précipiter les terres par un excès d'acide oxalique titré, de filtrer les oxalates, de joindre les eaux de lavage à la liqueur séparée par filtration et de doser, dans cette dernière, l'excès d'acide oxalique par le permanganate de potasse.

Lieb. **168**-45-1873. — [441] Jolin. B. Soc Ch. (2)-**21**-533-1874. — [443] Cleve. B. Soc.

[G URBAIN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Dans toutes ces déterminations, on admet que l'oxyde rare correspond au type normal M^2O^3. Si le mélange renferme du terbium qui donne un peroxyde, il est nécessaire de faire une correction. Dans ce cas, on admet que le peroxyde de terbium est du type TbO^2 comme ceux de cérium ou de praséodyme et l'on détermine la teneur en terbium en attaquant les oxydes par l'acide chlorhydrique, puis en dosant le chlore libre qui se dégage dans cette réaction [442]. Toutefois, comme on ignore le poids atomique réel du terbium, ces mesures ne donnent que des résultats proportionnels, et les corrections n'ont qu'une valeur relative.

Place des terres rares dans la classification. — Atomicité des terres rares. — Jusqu'en 1872, les oxydes normaux des métaux rares furent considérés comme des monoxydes du type MO, lorsque Mendeleef [443], dans ses recherches sur la périodicité des caractères des éléments chimiques, proposa de les considérer comme des sesquioxydes après avoir fixé la chaleur spécifique du cérium. Les recherches de Jolin [444], sur les composés du cérium et celles de Cleve [445], sur les sels de lanthane apportèrent quelques nouveaux arguments en faveur de la théorie de Mendéléeff [445a]. La détermination des chaleurs spécifiques du cérium et du lanthane par Hillebrand et Norton [446] confirmèrent les formules nouvelles. Toutefois, en opposition avec elles, un certain nombre de faits ne tardèrent pas à surgir. Cossa [447-539] mit en évidence l'isomorphisme de la scheelite avec le molybdate de cérium et Wyrouboff [448] interpréta, en faveur des formules anciennes, la constitution du sulfate acide de cérium, et l'isomorphisme des silicotungstates des métaux [449] alcalino-terreux avec les silicotungstates des terres rares [450]. Winckler proposa de doubler les anciennes formules qui, d'après lui, interprètent mieux la formule de l'hydrure de lanthane et, à l'appui de sa thèse, il invoqua les anciennes déterminations de poids atomique du lanthane par Rammelsberg [451], Zchiesche [256] et Erk [210]. Mais Brauner réfuta bientôt les arguments de cet auteur.

Plus récemment, Göste Bödman [453] mit en évidence l'isomorphisme des nitrates de bismuth et des nitrates de néodyme, de lanthane et d'yttria. D'après cet auteur, le nitrate stable de bismuth, à 5 molécules d'eau, entraîne, dans sa cristallisation, le nitrate instable de didyme au même état d'hydratation. Réciproquement, le nitrate stable de didyme, à 6 molécules d'eau, entraîne, dans sa cristallisation, le nitrate instable de bismuth renfermant le même nombre de molécules d'eau. Il montra ultérieurement que les volumes moléculaires des nitrates et des sulfates mixtes de

Ch. (2)-**21**-196-1874. — [445 a] Brauner. Z. anorg. Chem. **32**-1-1902. Steele. Chem. N. **84**-245-1901. — [446] Hillebrand et Norton. An. Ph. Chem. Pogg. **156**-466-1875. — [447] Cossa. Z. Kryst. **5**-602-1880; C. R. **98**-990-1884). — [448] Wyrouboff. B. Soc. Ch. (3)-**2**-745-1889. — [449] Wyrouboff. B. Soc. Min. **15**-63-1892. — [450] Winckler. Ber. Chem. Gesell. **24**-873-1891. — [451] Rammelsberg. Ber. Chem. Gesell. **9**-1580-1876. — [454] Brauner. Ber. Chem. Gesell. **14**-1944-1881. — [453] Bödman (Göste). Ber. Chem. Gesell. **31**-1257-1898. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

bismuth et des terres rares sont en harmonie avec les lois générales de l'isomorphisme.

Muthmann ([456]) montra que la conductibilité des sels de lanthane s'accorde bien avec la trivalence de cet élément. L'ébullioscopie du chlorure anhydre de cérium lui donna des nombres qui conduisent à la formule $CeCl^5$. Matignon ([457]) fit des mesures analogues avec les chlorures anhydres des composants de l'ancien didyme et obtint des résultats semblables. Mais Wyrouboff et Verneuil ([458]) se sont élevés de nouveau contre les théories modernes et firent la critique des arguments proposés en faveur de la trivalence des métaux rares. Les raisons de ces savants pour les anciennes formules sont les suivantes :

Les carbures des terres rares dégagent de l'acétylène tandis que les carbures des métaux trivalents dégagent du méthane. Les sulfates des terres rares sont peu solubles et leur solubilité décroît avec la température. Leurs carbonates sont insolubles, ainsi que leurs oxalates dont l'un est identique à l'oxalate quadratique de calcium. Les terres rares fournissent des sulfates acides dans lesquels le groupement SO^5 est doublé. Elles donnent des sulfates doubles alcalins comme la chaux, des fluorures insolubles non volatils. Il existe des fluorures naturels du type $CO^3M''M''Fl^2$ (parisite, kischtimite, weybyeïte) dans lesquels les fluorures de cérium, de lanthane et de didyme remplacent le fluorure de calcium. Tous ces caractères chimiques rapprochent les terres rares des alcalino-terreux.

Enfin les terres rares donnent des oxydes supérieurs qui les rapprochent des métaux du groupe magnésien tels que le fer et le cobalt. Elles produisent, en outre, ainsi que le fer, des oxydes condensés avec la plus grande facilité.

Quelle que soit la valeur de ces arguments, nous considérerons la démonstration de Göste Bödman comme vraie, car les expériences de cet auteur ont été confirmées par les recherches d'Urbain et Lacombe sur le même sujet, et nous admettrons que les éléments rares sont trivalents dans les protoxydes et tétravalents dans les peroxydes.

Classification des terres rares. — Il est bien évident que les terres rares présentent, entre elles, d'autant plus d'analogies qu'il est plus difficile de les séparer les unes des autres, et c'est ce caractère que nous choisirons comme base rationnelle de leur classification. Nous les classerons dans l'ordre suivant, en rangeant sur une même ligne horizontale les éléments qui n'ont pu être séparés les uns des autres, mais dont l'existence ne peut être mise en doute :

Groupe cérique	Lanthane.
	Cérium.
	Praséodyme.
	Néodyme.
	Samarium.

([456]) Muthmann. Ber. Chem. Gesell. **31**-1829-1898. — ([457]) Matignon. C. R. **133**-289-1901. — ([458]) Wyrouboff et Verneuil, B. Soc. Ch. (3)-**21**-118-1899. — ([460]) Bunsen. An. Ph. Chem.

[G. URBAIN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Groupe terbique.	Europium. Gadolinium. Terbium. — Yttrium. Terbium. — Dysprosium. — Yttrium. Terbium. — Dysprosium. — Holmium. — Yttrium.
Groupe yttrique proprement dit.	Yttrium. Yttrium. — Erbium. Erbium. — Thulium. — Ytterbium. Ytterbium. Scandium.

Actuellement, cette classification rudimentaire paraît seule logique.

Lorsque dans l'avenir ces terres auront été séparées les unes des autres et que leurs composés auront été étudiés systématiquement, il sera nécessaire de choisir un principe de classification basé sur des mesures.

Généralités sur les propriétés chimiques des terres rares. — Métaux. — Hillebrand et Norton [466] ont préparé, par la méthode de Bunsen [460] (électrolyse des chlorures fondus), le cérium, le lanthane et le didyme métalliques. Muthmann et ses élèves ont repris récemment cette étude.

Mosander, Wöhler [462], Marignac [253] ont montré que ces métaux peuvent être obtenus par l'action des métaux alcalins sur les chlorures anhydres. Winckler put réduire les oxydes de cérium, de lanthane et d'yttrium par le magnésium.

Ces métaux sont décrits comme fusibles, ductiles et malléables à peu près comme l'argent. Inaltérables à l'air sec, ils se recouvrent, à l'air humide, d'un voile terne. Ils décomposent l'eau lentement.

D'après Hillebrand et Norton, leur chaleur spécifique concorde avec la loi de Dulong et Petit, en admettant qu'ils soient trivalents.

Hydrures. — Chauffés dans une atmosphère d'hydrogène, les métaux rares absorbent ce gaz pour se transformer en hydrures. Cette étude, commencée par Winckler [450], a été reprise par Matignon [466], puis par Muthmann. Les hydrures des métaux rares appartiennent au type MH^3. Ils sont solides et amorphes.

Fluorures. — Ces composés [467] ne sont connus qu'à l'état de précipités gélatineux obtenus par double décomposition.

Chlorures. — Les chlorures anhydres des terres rares du type MCl^3 sont mieux connus. Leur meilleure préparation est celle [468] qui consiste à dessécher les chlorures hydratés dans un courant de gaz chlorhydrique sec. Moissan a démontré que l'on pouvait les obtenir par l'action du chlore sur les carbures.

Chauffés à l'air, ils perdent du chlore et se transforment en oxychlorures de composition MOCl. Réciproquement, ces derniers composés peuvent s'obtenir en chauffant les oxydes dans une atmosphère de chlore.

Les chlorures anhydres sont fusibles au rouge et très peu volatils. Ils

Pogg. **155**-633-1875. — [462] Wöhler. An. Chem. Pharm. Lieb. **144**-251-1867. — [466] Matignon. C. R. **131**-891-1900. — [467] Cleve. B. Soc. Ch. (2)-**29**-492-1878. — [468] Matignon.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

se volatilisent, au blanc, dans un courant de gaz chlorhydrique [469]. Le chlorure d'yttrium paraît être le plus volatil et les chlorures du groupe yttrique se distillent plus aisément que les chlorures du groupe cérique.

Les chlorures des terres rares forment des hydrates à 7, 6 et 1 molécule d'eau. Tous ces chlorures sont déliquescents et se transforment en oxychlorures lorsqu'on les chauffe à l'air.

Ils forment aisément des sels doubles avec les chlorures de mercure, d'étain, d'or et de platine.

Bromures. — Les bromures des terres rares ont des propriétés et des réactions analogues à celles des chlorures. Ils donnent les mêmes hydrates et les mêmes sels doubles. Ils donnent, en outre, des composés avec les chlorures de zinc et de nickel, et des hydrates à 9 molécules d'eau.

Iodures. — Les iodures sont très mal connus. Lange [471] a décrit un iodure céreux à 9 molécules d'eau; les sels correspondants de lanthane, didyme, etc... ne paraissent exister qu'à l'état de sels doubles avec l'iodure de zinc.

Oxydes. — Les oxydes stables des terres rares appartiennent généralement au type M^2O^3. Ce sont des bases fortes, très peu solubles dans l'eau et qui ramènent au bleu le tournesol rougi par les acides. Chauffés en présence du carbone, ils donnent des carbures dans l'arc électrique. Ces oxydes sont aisément attaqués par les acides. Toutefois, après forte calcination, les bases faibles comme l'ytterbine s'attaquent moins aisément que les bases fortes comme l'yttria ou l'oxyde de lanthane.

La facilité avec laquelle ils se combinent lentement à l'eau pour former des hydrates du type $M(OH)^3$ suit la même loi.

Les sesquioxydes de cérium de praséodyme et de terbium sont instables. Les oxydes stables de ces trois métaux paraissent correspondre au type MO^2. Ces derniers passent à un état inférieur d'oxydation quand on les chauffe dans une atmosphère réductrice. Ils sont plus difficilement attaqués par les acides et sont, en général, réduits dans ce dernier cas. L'oxyde cérique se réduit moins aisément que les oxydes praséodymique et terbique.

L'addition d'alcalis détermine, dans les dissolutions des terres rares, des précipités gélatineux d'hydrates insolubles dans un excès de réactif. L'ammoniaque, dans les mêmes conditions, donne non point des hydroxydes mais des sels plus ou moins basiques. En présence d'acétate d'ammoniaque, l'ammoniaque peut même ne pas déterminer de précipité.

Par ordre de basicité, les sesquioxydes se rangent dans l'ordre suivant : scandium, ytterbium, thulium, erbium, holmium, terbium, samarium, gadolinum, yttrium, cérium, didyme, lanthane.

Le peroxyde de cérium peut, dans certaines conditions qui ont été précisées par Wyrouboff et Verneuil [472], se combiner avec les autres terres

C. R. **133**-289-1901; Marignac (256). — [469] Pettersson. Z. anorg. Chem. **4**-1-1893. — [471] Lange. J. prakt. Chem. **82**-129-1861. — [472] Wyrouboff et Verneuil. C. R. **127**-863-

[G. URBAIN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

rares : l'oxyde céroso-cérique, insoluble dans l'acide nitrique, s'y dissout facilement lorsqu'il est mélangé d'une certaine quantité des autres oxydes. La dissolution limite s'obtient seulement lorsque la composition du mélange se rapproche de $2CeO^2$. M^2O^3, dans laquelle M peut représenter un élément rare quelconque. Ces oxydes sont salifiables. Leur dissolution donne, par addition d'alcalis, les hydrates correspondants. L'hydrate qui ne renferme que du cérium est en particulier violet foncé. Il s'oxyde par calcination à l'air; mais ceux de lanthane et de didyme ne sont nullement modifiés. Ils se dissolvent dans l'acide nitrique, même faible, pour peu qu'on élève la température, en se dépolymérisant.

Précipités par les alcalis en présence d'eau oxygénée, les terres rares donnent des hydrates de peroxydes que l'on peut considérer encore comme des combinaisons de sesquioxydes avec l'eau oxygénée ([473]).

Sulfures. — Les sulfures des terres rares ne peuvent être obtenus que par voie sèche. Ils se présentent sous la forme de poudres diversement colorées. Stables à l'air, ils sont décomposés par l'eau bouillante avec formation d'hydrates et départ d'hydrogène sulfuré, d'autant plus aisément que les oxydes correspondants sont des bases plus fortes ([475]). Ils appartiennent au type M^2S^3. L'existence des oxysulfures est discutable.

Séléniures. — Ces composés n'ont pas été spécialement préparés. Par réduction du sélénite de cérium dans un courant d'hydrogène, Mosander ([476]) obtint une substance brune d'odeur désagréable. L'eau ne la décomposait pas, mais les acides la dissolvaient avec dégagement d'hydrogène sélénié. Moissan ([477]) a montré que des séléniures pouvaient être obtenus par l'action des vapeurs de sélénium sur les carbures.

Azotures. — Dans l'étude des propriétés des carbures de néodyme et de samarium, Moissan ([478]) a mis en évidence l'existence des azotures des terres rares, par réaction du gaz ammoniac. Matignon ([479]) a montré qu'ils pouvaient être préparés par l'action directe de l'azote sur les métaux. Ces azotures qui appartiennent au type MAz ont été étudiés et analysés récemment par Muthmann. Ils sont solides et amorphes.

Carbures. — Les carbures des terres rares se préparent aisément par l'action du charbon sur les oxydes dans l'arc électrique ([480]). Ils appartiennent au type MC^2. Leur étude a été reprise et complétée récemment par Moissan ([481]) qui a montré que l'eau, en les décomposant, donnait surtout naissance à de l'acétylène. Il se produit, en outre, un peu de formène (20 pour 100 environ) et très peu d'éthylène et d'hydrogène (10 pour 100 environ).

En partant de ces composés, on peut préparer, par voie sèche, la plupart des combinaisons binaires des terres rares, telles que les chlorures, les bromures, les iodures, les fluorures, les sulfures, les séléniures, les azotures, etc.

1898. — ([473]) Cleve. B. Soc. Ch. (2)-**43**-53-1885. — ([475]) Muthmann et Stützel. Ber. Chem. Gesell. **32**-3413-1899. — ([476]) Mosander. Forh. Vid. Skan. Nat. 387-1842. — ([477]) Moissan. C. R. **122**-357-1896. — ([478]) Moissan. C. R. **131**-865-1900. — ([479]) Matignon. C. R. **131**-857-1900. — ([480]) Pettersson. Ber. Chem. Gesell. **28**-2419-1895. — ([481]) Moissan. An. Ch. Ph.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Sels des acides oxygénés des halogènes. — D'après Frerichs et Smith (265) les terres rares forment des hypochlorites par l'action du chlore sur les hydrates. Cette assertion a été vérifiée par les expériences de Cleve (483).

Ce dernier a décrit des perchlorates du type $M(Cl^4O^4)^3,9H^2O$. Ces sels se présentent sous la forme de cristaux aciculaires très déliquescents.

Les bromates forment, d'après Marignac (484), des sels du type $M(ClO^3)^3,9H^2O$. Ils se présentent sous forme de cristaux déliquescents (485) appartenant au type hexagonal.

Les iodates (486), que l'on connaît sous divers états d'hydratation, s'obtiennent sous forme de précipités microcristallins par l'action de l'acide iodique sur les dissolutions des divers sels. Ils sont peu solubles dans l'eau.

Cleve (487) prépare les periodates en précipitant la dissolution des acétates par l'acide periodique. Cette précipitation ne se produit pas avec la dissolution des sels minéraux à acide fort. Ces précipités se résolvent, par le repos, au sein de la dissolution qui leur a donné naissance en microcristaux.

Sels des acides oxygénés de la famille du soufre. — Les sulfites des terres rares sont cristallins et peu solubles; ils renferment des proportions variables d'eau de cristallisation. Cleve les prépare par l'action du gaz sulfureux sur les hydroxydes en suspension dans l'eau.

Les dithionates s'obtiennent par double décomposition, entre la dissolution des sulfates des terres rares et le dithionate de baryum. Ce sont des sels déliquescents dont l'état d'hydratation varie avec les circonstances de leur formation.

Les sulfates des terres rares sont bien connus tant à l'état anhydre qu'à l'état d'hydrates (488). Ils forment également des sulfates acides, des sulfates basiques et des sels doubles avec les sulfates alcalins.

Les sulfates anhydres sont pulvérulents et très avides d'humidité. Ils s'obtiennent exempts d'acide libre par déshydratation des sels hydratés par la chaleur. Lorsqu'on les prépare en traitant les oxydes directement par l'acide sulfurique, il est très difficile d'éliminer les dernières traces d'acide à cause de la formation de sels acides du type $M^2(SO^4)^3 5SO^3H^2$ (418). Ils se décomposent d'autant plus difficilement que l'acide est combiné à une base plus forte de la série. Les sulfates des bases fortes telles que le lanthane résistent au rouge sombre. Si l'on maintient la température à celle où ils commencent à se décomposer, on obtient des sels basiques du type $M^2O^2SO^4$ comparables aux oxychlorures. Leur transformation en oxydes ne s'obtient intégralement qu'à des températures très élevées.

Les sulfates anhydres se dissolvent plus aisément dans l'eau que les hydrates. Ces sulfates sont moins solubles à chaud qu'à froid et les sul-

(7)-**9**-502-1896. — (483) Cleve. B. Soc. Ch. (2)-**29**-492-1878. — (484) Marignac. An. Min. (5)-**15**-221-1859. — (485) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **44**-545-1838. — (486) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **55**-65-1842. — (487) Clève. B. Soc. Ch. (2)-**21**-544-1874. — (488) Otto.

[G. URBAIN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

fates des terres qui présentent un spectre d'absorption sont, en général, les moins solubles. On a décrit un grand nombre d'hydrates parmi lesquels les plus stables sont à 6, 8 et 9 molécules d'eau. On obtient des sulfates basiques de différentes compositions en précipitant incomplètement les sulfates normaux par des quantités insuffisantes d'alcalis ou encore par l'ammoniaque.

Les sels doubles ([490]), que donnent les sulfates des terres rares avec les sulfates alcalins, présentent de grandes différences de solubilité depuis les sels cériques qui sont presque insolubles jusqu'aux sels yttriques dont la solubilité diffère peu de celle des sulfates normaux correspondants.

Les sulfates doubles ammoniacaux sont plus solubles que les sels sodiques ou potassiques.

Les sélénites des terres rares ont été étudiés par Nilson ([491]) ; ils forment des sels neutres, des sels acides, des sels basiques et divers hydrates. Il en est de même des séléniates qui sont isomorphes avec les sulfates correspondants. Clève a décrit des séléniates doubles analogues à ceux que forment les sulfates avec les sulfates alcalins.

Sels des acides oxygénés de l'azote. — Il n'a pas été décrit d'azotites simples des terres rares, mais seulement des platinoazotites et des platinoiodoazotites ([492]).

Les nitrates sont bien connus. Ils sont déliquescents et très solubles dans l'eau, beaucoup moins dans l'acide nitrique. Les nitrates du groupe gadolinique et terbique sont les moins solubles.

Les nitrates du groupe cérique cristallisent de préférence avec 6 molécules d'eau, les nitrates du groupe yttrique avec 5 et 3 molécules d'eau. Ces derniers hydrates se forment, de préférence dans l'acide nitrique fumant. On peut les obtenir anhydres en chauffant les hydrates avec ménagement. Une chaleur plus forte les décompose d'autant plus facilement que la base est plus faible. Ils forment alors des sels basiques. Les nitrates basiques du groupe cérique sont peu fusibles; leur fusibilité augmente à mesure que l'on se rapproche des terres du groupe yttrique. Ces dernières sont très fusibles. De même les sous-nitrates du groupe cérique sont insolubles dans l'eau, les sous-nitrates du groupe yttrique du type $M^{1}O^{3}(AzO^{3})^{6}$ sont solubles dans l'eau et cristallisent aisément ([127]).

Une pyrogénation plus avancée donne, dans tous les cas, des sous-sels insolubles.

Les nitrates du groupe cérique forment aisément des sels doubles avec les nitrates alcalins, et avec les nitrates de la série magnésienne. Les terres yttriques ne donnent pas les sels correspondants, mais les terres du groupe intermédiaire peuvent donner des nitrates doubles magnésiens jusqu'à l'holmium en solution dans l'acide nitrique de densité 1,3 ([270]).

Sels des acides oxygénés de la famille du phosphore. — L'existence

An. Ph. Chem. Pogg. **40**-404-1837. — ([490]) Wing. Am. J. Sc. (2)-**49**-356-1870. — ([491]) Nilson. Acta Reg. Soc. Sc. Upsal (3)-**9**-2-1875. — ([492]) Nilson. Acta Reg. Soc. Sc. Upsal. (3)-**10**-2-1879.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

des hypophosphites a été mise en évidence par Rammelsberg (495) qui a décrit un hypophosphite céreux $Ce(PH^2O^2)^3, H^2O$.

D'après Frerichs et Smith (203), le phosphite de sodium donnerait, dans les dissolutions des terres rares, des précipités de phosphites normaux. Il existe, dans la nature, des orthophosphates du type MPO^4 comme le xénotime, la monazite, la karafveite et l'edwarsite. On peut les reproduire en fondant les phosphates précipités dans les chlorures anhydres des terres rares, et en reprenant la masse fondue par l'eau et l'acide acétique (497). L'existence des pyrophosphates et des métaphosphates a été mentionnée ainsi que celle de quelques sels doubles avec les phosphates alcalins. L'existence des arséniates a été seulement signalée par Hisinger et Berzélius (498).

Composés carbonés et cyanés. — Les hydroxydes en suspension dans l'eau donnent des carbonates hydratés cristallins du type normal, quand on les traite par un courant de gaz carbonique.

Par double décomposition, les carbonates alcalins donnent également des précipités de carbonates normaux. Un excès de carbonate alcalin donne des sels doubles. Les carbonates du groupe cérique sont insolubles dans un excès de réactif; les carbonates yttriques s'y dissolvent assez abondamment, surtout à chaud.

Les cyanures simples ne paraissent pas exister, mais les platinocyanures forment de fort beaux sels, surtout dans la série yttrique. Les ferrocyanures et les cobalto-cyanures s'obtiennent par précipitation. Les sulfocyanures sont déliquescents et forment des sels doubles avec le cyanure de mercure.

Sels à acide mixte. — L'une des propriétés des terres rares est la facilité avec laquelle ils peuvent former des sels à acide mixte. L'acide oxalique détermine en liqueur acide, chlorhydrique ou nitrique, des précipités cristallisés d'oxalo-chlorures ou d'oxalo-nitrates (499). En faisant cristalliser les sulfates dans l'acide nitrique concentré, on obtient des nitro-sulfates du type $M'''(SO^4)AzO^3$.

L'existence de ces sels doit être rapprochée de l'existence des sels basiques, tels que les oxychlorures $M'''OCl$ ou les oxysulfates $M'''^2O^2(SO^4)$.

D'autre part, Brauner (64) a montré que les oxydes du type $2CeO^2M^2O^3$ peuvent donner des sels bien cristallisés, tels que :

$$2Ce(SO^4)^2Ce^2(SO^4)^3 + 24H^2O \quad \text{et} \quad 2Ce(SO^4)^2La^2(SO^4)^3 + 24H^2O.$$

Nous donnerons ici l'étude particulière des principales terres rares.

CÉRIUM Ce = 140

Préparation. — Le cérium métallique se prépare électrolytiquement par la méthode de Bunsen (501-480-448). Dans un creuset de porcelaine, où l'on a préalablement fondu un mélange des chlorures de potassium et de

—(495) Rammelsberg. Ber. Chem. Gesell. **5**-492-1872. — (497) Radominsky. B. Soc. Ch. (2)-**23**-175-1875. — (498) Hisinger et Berzélius. An. Ph. Chem. Pogg. **7**-28-1826. — (499) Job. C. R.

[G. URBAIN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

sodium, on introduit, au moyen d'une petite nacelle de porcelaine, du chlorure anhydre de cérium. On dispose, comme anode, une plaque annulaire de fer, comme cathode un fil de platine qui traverse un tuyau de pipe en terre. On abaisse la température jusqu'à ce que les chlorures se figent à la surface du bain, et l'on commence l'électrolyse. On constate constamment que des globules de cérium viennent s'enflammer à la surface avec explosion. Hillebrand et Norton ont obtenu ainsi des globules métalliques compacts du poids de 6 grammes.

Wöhler ([462]) évapore à sec une dissolution renfermant du chlorure de cérium, du chlorure de potassium et du chlorhydrate d'ammoniaque. Le résidu est ensuite fondu avec du sodium qui déplace le cérium ([503]).

Muthmann, Hofer et Weiss ([504]) ont préparé récemment le cérium dans un très grand état de pureté. Le métal, obtenu par ces savants, titrait 99,92 pour 100 de cérium. Ils l'obtiennent par l'électrolyse du chlorure fondu, additionné d'un peu de chlorure de potassium. Ils opèrent dans un creuset de cuivre à double paroi. Pour protéger le creuset contre toute attaque, ils font circuler de l'eau dans la double paroi de manière à former, contre le cuivre, une couche protectrice compacte de chlorures. Avec une tension variant de 12 à 15 volts, l'intensité du courant était de 30 à 40 ampères. La chaleur, dégagée par le passage du courant, maintient le bain de chlorures en fusion.

Formation. — D'après Erk ([210]), l'électrolyse d'une solution concentrée de sulfate de cérium donne des traces de cérium métallique.

Winckler ([450]), en chauffant à l'abri de l'air un mélange d'oxyde cérique et de magnésium, obtint un mélange pyrophorique de cérium et de magnésie.

Propriétés physiques et mécaniques. — D'après Hillebrand et Norton ([505]), la chaleur spécifique du cérium est de 0,04479. Il est plus fusible que l'argent et moins que l'antimoine. Il peut être poli, laminé et étiré. Sa ductilité diffère peu de celle de l'argent, et sa dureté est celle du spath. D'après Muthmann, le cérium est gris de fer et présente un vif éclat métallique. Il se laisse couper au couteau, mais il est toutefois plus dur que le plomb. Sa densité, déterminée dans le tétrachlorure de carbone, est 6,786.

Propriétés chimiques. — Le cérium est inaltérable à l'air sec. Il se ternit à l'air humide. Il brûle avec une lumière plus vive que le magnésium. D'après Muthmann et Kraft ([506]), le cérium s'enflamme dans l'oxygène entre 150° et 180°. Un trait de lime produit des étincelles. Il brûle dans le chlore avec un vif éclat, moins vivement dans le brome et sans ignition dans la vapeur d'iode, de soufre, de phosphore et dans le cyanogène. A la température ordinaire, il décompose l'eau lentement. Les

126-246-1898. — ([501]) Frey. An. Chem. Pharm. Lieb. **183**-367-1874. — ([503]) Mosander. Kongl. Sv. Vet. Akad. Hand. 299-1826; Berringer. An. Chem. Pharm. Lieb. **42**-134-1842. — ([504]) Muthmann, Hofer et Weiss. An. Chem. Pharm. Lieb. **320**-231-1902. — ([505]) Hillebrand. An. Ph. Chem. Pogg. **158**-71-1876. — ([506]) Muthmann et Kraft. An. Chem. Pharm. Lieb.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

acides étendus l'attaquent violemment. L'acide sulfurique froid et concentré, l'acide nitrique fumant l'attaquent difficilement. Il réduit les sulfates et les phosphates.

Rodominsky ([507]) a obtenu un alliage de zinc, à 50 pour 100 de cérium, en fondant le chlorure de cérium avec du zinc et du sodium.

D'après Winckler ([450]), le cérium forme un amalgame.

Caractères et analyse des composés du cérium. — Le cérium se distingue des autres métaux des terres rares par l'existence de deux classes principales de composés bien caractérisées: les sels céreux et les sels cériques.

Les sels céreux sont incolores et les sels cériques sont orangés. Les réducteurs transforment aisément les sels cériques en sels céreux. Il en est de même du carbonate percérique de Job ([647]). Cet auteur a montré récemment que le glucose réduit les liqueurs percériques, mais qu'en présence de glucose, le carbonate céreux absorbe l'oxygène de l'air. L'étude de l'auto-oxydation des sels de cérium a été reprise par Baur puis par Engler ([647a]). L'eau oxygénée réduit les sels cériques en liqueur acide ([648]).

En liqueur alcaline, la réaction inverse se produit. D'après Gibbs ([216]), le bioxyde de plomb transforme les sels céreux en sels cériques en présence d'acide nitrique. Job a montré que cette transformation n'était totale qu'à froid. Cette réaction permet de déceler $0^{gr},0005$ d'oxyde cérique dans 1 cm^3 de liqueur, d'après Buhrig ([217]). Les sels céreux sont également oxydés par l'oxyde de bismuth Bi^2O^4 ([640]). Hartley ([218-32]) a également indiqué la réaction suivante qui est très sensible : à une solution d'un sel céreux, on ajoute de l'acétate d'ammonium et de l'eau oxygénée. On chauffe vers 60°, il se forme un précipité brun gélatineux.

Le cérium se pèse dans les déterminations analytiques sous forme de bioxyde CeO^2. Pour le doser en présence des autres terres, on a proposé de titrer l'iode, que libère l'action d'un mélange d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique sur cet oxyde ([652]). D'après Philip Browning ([653]), l'erreur commise dans ce dosage est de 1,5 milligramme pour 0,1528 gramme d'oxyde cérique ([654]).

Von Stolba ([654]) titre l'oxalate de cérium par le permanganate de potasse.

Brauner ([64]) dose de même le cérium au moyen du permanganate; la fin de la réaction s'observe en liqueur alcaline, la coloration jaune étant trop intense en liqueur acide.

Job ([648]) oxyde les sels céreux par le bioxyde de plomb et l'acide nitrique à froid, et dose le cérium cérique par l'eau oxygénée. Ce dernier auteur dose l'oxygène dans les sels percériques au moyen du pyrophosphate ferreux sodique; l'excès de réducteur est dosé par le permanganate.

Wyrouboff et Verneuil ([195]) ont proposé la méthode gravimétrique suivante pour doser le cérium en présence de lanthane, didyme, etc.

325-261-1902. — ([507]) Radominsky. B. Soc. Ch. (2)-**23**-194-1875. — ([509]) Kellenberger et

[*G. URBAIN*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le mélange des oxydes calcinés est dissous dans l'acide nitrique. Si l'oxyde présente des difficultés à se dissoudre, on ajoute de l'eau oxygénée. L'oxyde cérique se réduit dans ce cas. On y ajoute alors 10 cc. d'eau oxygénée, puis de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline. On fait bouillir, on filtre, on lave, on sèche à 110°. On dissout le précipité à chaud dans l'acide nitrique ; on amène à consistance sirupeuse. On dissout la masse vitreuse jaune foncé dans 100 cc. d'une solution de nitrate d'ammoniaque à 5 pour 100 ; on chauffe à 70°. On a ainsi la majorité du cérium. La liqueur filtrée est précipitée par l'oxalate d'ammoniaque sans excès. On calcine les oxalates, et l'on dissout les oxydes dans l'acide nitrique en réduisant le cérium par un peu d'eau oxygénée. On évapore à sec. On ajoute de l'acétate de soude, 10 cc. d'eau oxygénée, le précipité renferme le cérium avec une surcharge de 2,68 pour 100.

Poids atomique du cérium. — Le poids atomique du cérium a été déterminé successivement par Hisinger ([658]), Berzélius, Beringer ([660]), Hermann ([661]), Jegel ([662]), Rammelsberg ([663]), Marignac ([664]), Bührig ([665]) qui, dans ce but, brûlaient l'oxalate; par Robinson ([512]) qui transformait l'oxalate en chlorure; par Brauner ([212]) qui transformait le sulfate anhydre en oxyde; par Schutzenberger ([63]) qui dosait l'acide sulfurique dans le sulfate, en précipitant ce sel par la soude, puis en précipitant le sulfate de baryum dans la liqueur sodique. Les dernières déterminations sont dues à Wyrouboff et Verneuil ([668-60]) qui, après avoir critiqué les méthodes de leurs prédécesseurs, dosent l'eau dans le sulfate à 8 molécules d'eau et transforment en oxyde, par calcination à haute température, le sulfate à 8 molécules d'eau. Ils ont obtenu ainsi le nombre 139 à 0,2 ou 0,3 pour 100 près, plutôt en moins qu'en plus. Brauner et Batek ont discuté les résultats obtenus par ces auteurs et admettent comme poids atomique du cérium, le nombre 140,2 ([669]).

Applications. — L'application principale du cérium paraît être son emploi dans l'industrie des manchons de thorine, utilisés par Auer von Welsbach pour accroître le rendement de l'incandescence par le gaz. La proportion d'oxyde de cérium est de quelques centièmes seulement([670]).

L'oxyde de cérium est employé pour la préparation du noir d'aniline ([671]), et, en pharmacopée, contre le vomissement des femmes. Il a été également proposé pour la photographie ([672]).

Hydrure de cérium CeH^2. — En chauffant dans une atmosphère d'hydrogène le mélange pyrophorique de cérium et de magnésie, Winckler ([450]) a observé une réaction vive, accompagnée d'incandescence et d'une absorption rapide de l'hydrogène.

Muthmann et Kraft ([306]) l'ont préparé récemment à l'état pur. Le cérium s'enflamme dans un courant d'hydrogène entre 250° et 270°. La transformation en hydrure est totale. Il prend également naissance, en même temps que le chlorure, par l'action du cérium sur le chlorure de

Kraft. An. Ch. Pharm. Lieb. **325**-279-1902. — ([512]) Robinson. Proc. Roy. Soc. **37**-150-1884.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

méthyle entre 500° et 600°. L'hydrure de cérium est amorphe; sa couleur varie du noir au rouge brun. Il s'altère peu dans l'air sec, mais rapidement dans l'air humide. Par combustion vive, il donne un mélange d'oxyde cérique et d'azoture; par combustion lente, il donne l'oxyde seulement. L'eau l'attaque lentement à froid, vivement à chaud; il se produit alors de l'hydrogène et de l'hydrate céreux. Les acides l'attaquent avec formation de sels céreux. Chauffé dans un courant d'azote vers 740°, il se transforme en azoture pyrophorique, par substitution de l'azote à l'hydrogène sans dégagement d'ammoniaque. D'après Kellenberger et Kraft ([509]), sa chaleur spécifique est 0,08815.

Chlorure céreux $CeCl^3$. — On fond dans un creuset le chlorure hydraté avec du sel ammoniac jusqu'à ce que ce dernier soit entièrement volatisé ([510-468-440]). Beringer ([503]) introduit le mélange dans un tube de verre et le chauffe dans un courant de chlore. Robinson ([512]) porte l'oxalate céreux vers 130° dans un courant d'acide chlorhydrique sec, tant qu'il se sublime de l'acide oxalique; il élève ensuite graduellement la température jusqu'au rouge sombre. Didier ([513]) chauffe fortement l'oxyde cérique dans un courant d'oxyde de carbone et de chlore. Muthmann et Stutzel ([475]) font passer sur le sulfate anhydre un courant d'hydrogène sulfuré à haute température, puis un courant de gaz carbonique et enfin d'acide chlorhydrique sec. Mosander ([505]) chauffait le sulfure dans un courant de chlore. Hillebrand et Norton ([445]) faisaient brûler le cérium dans le chlore. Moissan l'obtient en attaquant le carbure par le gaz chlorhydrique à 650°, ou par le chlore vers 250°. Meyer ([518]) réduit l'oxyde par des vapeurs de tétrachlorure de carbone.

Le chlorure céreux anhydre est incolore. Il cristallise en masse fusible, mais peu volatile. Il est extrêmement avide d'eau dans laquelle il se dissout avec un sifflement ([512]). Il est soluble dans l'alcool. Sa densité est, d'après Robinson : 3,88.

D'après Didier, l'oxygène l'attaque au rouge.

Chlorure céreux hydraté. — L'hydrate $2CeCl^3, 15H^2O$ se dépose de sa dissolution sirupeuse en prismes à 4 pans volumineux ([208]). Il ne s'effleurit pas sur l'acide sulfurique. Par la chaleur, il perd d'abord de l'eau, puis de l'acide chlorhydrique.

Dennis et Magee ([522]) ont préparé un hydrate $CeCl^3, 7H^2O$ qui paraît différer du précédent en saturant de chlore, ou encore d'acide chlorhydrique, la solution du chlorure à basse température. Ce sel perd de l'eau dans le vide ou sur les agents de déshydratation. Le chlorure céreux forme des sels stables avec le chlorure stannique, le chlorure et le cyanure mercuriques, le chlorure d'or, les chlorures platineux et platiniques.

Oxychlorure céreux CeOCl. — Il s'obtient par simple calcina-

— ([513]) Didier. C. R. **101**-882-1885. — ([518]) Meyer et Wilkins. Ber. Chem. Gesell. **20**-681-1887. — ([522]) Dennis et Magee. Am. Chem. J. **16**-649-1894. — ([526]) Koppel. Z. anorg. Chem.

[G. URBAIN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

tion du chlorure hydraté. Didier ([515]) le prépare en faisant réagir la vapeur d'eau dans une atmosphère d'azote sur un mélange fondu de chlorure anhydre céreux et de chlorure de sodium.

Il a été obtenu par Wöhler ([462]) et par Erk ([210]) comme sous-produit de la préparation du métal.

Insoluble dans l'eau, il forme des lamelles micacées d'un blanc d'argent. L'acide chlorhydrique l'attaque à peine. Il se dissout dans les autres acides minéraux concentrés.

Chlorure cérique $CeCl^4$. — D'après Ivan Koppel ([526]), l'hydroxyde cérique, en suspension dans l'alcool méthylique ou éthylique, se transforme en tétrachlorure de cérium par un courant d'acide chlorhydrique sec. On obtient ainsi des solutions jaunes qui cristallisent par évaporation dans le vide. Ces cristaux se décomposent avec dégagement de chlore quand on les sort des eaux mères, ou au contact de l'eau. Le tétrachlorure de cérium forme des sels stables avec la pyridine, la quinoléine et la triéthylamine.

Bromure céreux $CeBr^3$. — Le sel anhydre a été préparé ([527]) comme le chlorure. Jolin ([208]) a obtenu le sel hydraté en une masse de cristaux diffus et déliquescents dont l'état d'hydratation n'a pas été fixé.

Il forme avec le bromure d'or un sel double.

Iodure céreux. — Lange ([471]) prépare l'iodure $CeI^3 + 9H^2O$ en dissolvant l'oxyde cérique dans l'acide iodhydrique. La solution est concentrée en y faisant passer constamment un courant d'hydrogène sulfuré. Ce sel se présente en menus cristaux incolores très déliquescents et brunissant rapidement à l'air.

Fluorure céreux. — Le fluorure $CeFl^3$ prend naissance, d'après Brauner ([530]), en décomposant avec ménagements, par la chaleur, le tétrafluorure.

En précipitant le nitrate céreux par l'acide fluorhydrique, on obtient un précipité colloïdal, qui, après dessiccation sur l'acide sulfurique, présente, d'après Jolin ([208]), la formule : $2CeFl^3 + H^2O$.

Il se décompose par calcination à l'air, en laissant un résidu d'oxyde cérique.

Le fluorure cérique $CeFl^4 + H^2O$ se trouve dans la nature à l'état de fluocérite. Brauner l'obtient en dissolvant l'hydrate cérique dans l'acide fluorhydrique. C'est une masse brune qui, sous l'action de la chaleur, perd de l'eau et de l'acide fluorhydrique, ainsi qu'un gaz qui déplace l'iode de l'iodure de potassium et que Brauner regarde comme du fluor.

Le fluorure $2CeFl^4 + 3KFl + 2H^2O$, que le même auteur obtint en dissolvant l'hydrate cérique dans le fluorhydrate de fluorure de potassium, est une poudre microcristalline insoluble dans l'eau et qui donne les mêmes produits de décomposition.

18-305-1898.— ([527]) Robinson (512); Bullock. Am. J. Pharm. (4)-**1**-345-1871. — ([530]) Brau-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Composés oxygénés du cérium. — Il existe plusieurs oxydes de cérium. Les plus anciennement connus sont : l'oxyde céreux Ce^2O^3 et l'oxyde cérique CeO^2.

Récemment, A. Job [552] a établi l'existence de composés percériques correspondant à l'oxyde percérique CeO^3 de Clève [473].

Wyrouboff et Verneuil ont décrit, en outre, plusieurs oxydes complexes intermédiaires entre le sesquioxyde et le bioxyde, oxydes présentant une capacité de saturation très faible et qu'ils ont désignés sous le nom d'oxydes condensés du cérium.

Oxyde céreux. — A l'état anhydre, son existence est douteuse. Rammelsberg [554] le prépare en calcinant le carbonate ou l'oxalate céreux dans un courant d'hydrogène [503]. Il peut être obtenu par réduction de l'oxyde cérique dans un creuset de charbon ou encore dans un courant d'hydrogène. Popp [209] le décrit comme incolore ; Rammelsberg, comme gris bleuâtre. D'après Sterba [537], la réduction de l'oxyde cérique pur, dans un courant d'hydrogène, donne un oxyde bleu indigo foncé renfermant plus d'oxygène que ne l'exige la formule Ce^2O^3.

D'après Didier [538], l'oxyde cérique CeO^2, calciné dans un courant d'hydrogène, donne l'oxyde $Ce^2O^3.4CeO^2$.

Le protoxyde de cérium, d'après Rammelsberg [554], absorbe l'oxygène de l'air déjà à froid, et plus rapidement à chaud.

D'après Winckler [450], l'oxyde céreux prend naissance dans la réduction de l'oxyde cérique par le magnésium.

L'hydrate de sesquioxyde de cérium est un précipité colloïdal blanc, qui se produit par addition de soude ou de potasse aux dissolutions des sels céreux. Fort instable, il s'oxyde à l'air, en devenant d'abord violet, puis orangé. C'est une base puissante qui chasse l'ammoniaque de ses sels. Insoluble dans les alcalis, elle se dissout aisément dans les acides. Cet hydrate, par dessiccation dans un gaz inerte, s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'eau.

Oxyde cérique CeO^2. — C'est le seul oxyde anhydre de cérium stable. Il s'obtient, par calcination à l'air, d'un sel quelconque de cérium dont le groupement acide n'est pas fixe. Il se forme également par la combustion du cérium métallique ou de son carbure.

Quand il est pur, il est jaune serin, lorsqu'il n'a pas été calciné à trop haute température. Il est tout à fait blanc, lorsqu'il a été chauffé vers 1500° [197].

D'après Sterba [537], l'oxyde obtenu à partir du nitrate est débarrassé des dernières traces d'acide nitrique par fusion avec la potasse. D'après cet auteur sa densité à 17° est 6,405. Sa chaleur spécifique est 0,0877 [543].

Des traces de didyme lui donnent une coloration saumonnée [543 a].

NER (89) ; Ber. Chem. Gesell. **14**-1944-1881. — [532] JOB. C. R. **128**-178-1899. — [554] RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. **108**-40-1859. — [537] STERBA. C. R. **133**-294-1901. — [538] DIDIER. An. Sc. École Norm. sup. 65-1887. — [543] NILSON et PETTERSON. Ber. Chem. Gesell. **13**-1459-1880. — [543 a] MARC. Ber. Chem. Gesell. **35**-2370-1902. — [544] SONNESCHEIN. Ber.

[G. URBAIN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

A l'état de pureté il est inattaquable dans les acides chlorhydrique ou nitrique. Il se dissout dans ce dernier acide en présence d'eau oxygénée qui provoque sa décomposition. L'acide sulfurique l'attaque avec réduction partielle et formation d'ozone (196). L'acide iodhydrique le transforme en iodure céreux avec formation d'iode. Les alcalis fondus ne l'attaquent pas (495). Le charbon ne le réduit pas à l'état métallique, mais donne au four électrique, le carbure ou l'oxycarbure. L'hydrogène (503), le zinc le ramènent à un état inférieur d'oxydation. Il en est de même du magnésium qui peut même le réduire à l'état métallique (450).

Nordenskiold (549) l'obtient en cristaux cubiques par la fusion prolongée de l'oxyde cérique avec le borax à haute température. Cette étude a été reprise par Didier (558), par Grandeau (551) et plus récemment par Sterba (557) qui emploie encore, comme fondant, le chlorure de sodium et le bisulfate de potassium. La densité de l'oxyde cristallisé varie de 7,514 à 7,995 à 17°. D'après le même auteur, l'oxyde vert, obtenu par Bunsen (555) était coloré par un sel ferreux. Ces cristaux sont inaltérables à l'air. Seul l'acide sulfurique parmi les acides peut les attaquer.

Hydrate cérique. — L'hydrate se prépare en traitant un sel céreux par les hypochlorites alcalins. Erk (210) décompose, par l'ammoniaque, le sulfate cérique basique. C'est un précipité jaune orangé qui absorbe l'acide carbonique. Par dessiccation à l'air, il répond à la formule $2CeO^2 + 3H^2O$ (495-89).

Il se dissout aisément dans les acides pour donner des sels cériques. L'acide chlorhydrique s'oxyde en le dissolvant. Il est insoluble dans les alcalis, mais les carbonates alcalins (556) peuvent le dissoudre. D'après Job (552), il se forme dans ces conditions un carbonate percérique.

D'après Carnelly et Walker (558), il serait assez stable à une température de 600°.

D'après Mengel (559), l'hydrate percérique, obtenu en précipitant les sels céreux par le bioxyde de sodium, renferme moins d'oxygène que ne l'exige la formule CeO^3, et plus que ne l'exige la formule CeO^2. La teneur en oxygène paraît varier avec la température.

Hydrate percérique. — D'après Cleve (473), l'hydrate colloïdal brun rouge, que l'on obtient par l'action de l'eau oxygénée sur les hydroxydes de cérium, peut être considéré comme l'hydrate d'un oxyde CeO^3, ou une combinaison d'oxyde cérique avec l'eau oxygénée. D'après Wyrouboff et Verneuil (472), cet hydrate correspondrait au type $Ce^5O^5 + H^2O^2$ (anciennes formules), soit $CeO^2.CeO^3 + H^2O^2$ (notation moderne). D'après Job (552), qui a obtenu un carbonate percérique bien cristallisé, l'oxyde correspondant serait bien CeO^3. L'existence de cet oxyde paraît être confirmé par les recherches de Baur et celles de Pissarshewski (562).

Chem. Gesell. **3**-631-1870. — (549) Nordenskjold. An. Ph. Chem. Pogg. **114**-616-1861. — (551) Grandeau. C. R. **100**-1154-1885. — (555) Bunsen, An. Chem. Pharm. Lieb. **105**-40-1858. — (556) Ordway. Am. J. Sc. (2)-**26**-205-1858. — (558) Carnelly et Walker. J. Chem. Soc. **53**-70-1888. — (559) Mengel. Z. anorg. Chem. **27**-359-1901. — (502) Baur. Z. anorg. chem. **30**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Oxydes complexes. — Wyrouboff et Verneuil [563] ont obtenu l'hydrate de l'oxyde $2CeO^2.Ce^2O^5$ en précipitant, par la soude ou la potasse, une dissolution renfermant deux molécules d'oxyde cérique et une molécule d'oxyde céreux. C'est un précipité violet foncé qui, séché dans le vide, est presque noir. Ses sels sont rouges. Par dessiccation, il s'oxyde comme l'hydrate céreux aux dépens de l'oxygène de l'eau.

Les mêmes auteurs [564] ont décrit un oxyde de formule $6CeO^2.Ce^2O^5$ qui n'est stable que lorsque l'oxyde céreux est remplacé par l'une quelconque des terres de la cérite ou de l'yttria.

L'oxyde cérique, en se combinant avec les oxydes de lanthane et de didyme, ou avec les terres de l'yttria, forme des oxydes complexes de la forme $6CeO^2.M^2O^3$ qui se polymérisent avec une grande facilité et donnent deux oxydes isomères tous les deux condensés. A cet état, ils forment, avec les acides, des sels neutres ou acides tout à fait analogues à ceux du cérium pur. L'hydrate cérique se polymérise aisément.

L'hydroxyde $(CeO^2)^{40} + 10H^2O$ se réduit difficilement à chaud par un mélange d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique. Il est anhydre vers 500°, et se laisse attaquer par les acides faibles.

L'hydrate de l'oxyde $(CeO^2)^8$ est lentement réduit à froid par l'acide chlorhydrique, vite à chaud. L'acide nitrique froid le dépolymérise.

Il existe également un hydrate de l'oxyde $(CeO^2)^{56}$. Les auteurs désignent l'oxyde cérique, 40 fois condensé, du nom de paraoxyde, et les oxydes 8 et 56 fois condensés, du nom de métaoxydes de cérium.

Sels des oxydes condensés du cérium. — 25 *grammes* d'oxyde cérique CeO^2, provenant de la calcination de l'oxalate vers 500°, sont traités au bain-marie par 100 cm³ d'eau et 2 à 3 cm³ d'acide nitrique dans un ballon que l'on remue fréquemment. On obtient ainsi une bouillie blanche que l'on décante après un jour de repos. On dissout le précipité dans 1 litre d'eau et on laisse déposer les portions d'oxyde inattaqué. Après 2 ou 3 décantations, il ne se dépose plus rien, et l'on ajoute, à la dissolution, 10 à 15 cm³ d'acide nitrique qui précipite tout le cérium. Le précipité est séché au bain-marie. Il se présente alors sous forme d'écailles minces jaune paille qui peuvent être chauffées à 150° sans décomposition.

Cette substance donne, avec l'eau, une solution laiteuse à réaction acide. Par fractionnements, sa composition demeure invariable. Elle précipite intégralement par les acides, les nitrates, les sulfates et les chromates alcalins qui donnent les sels correspondants auxquels les lavages à l'eau enlèvent la moitié de l'acide qu'ils renferment. Les alcalis ne précipitent l'hydroxyde que lorsque la moitié de l'acide est saturé.

Les sels acides sont du type $(CeO^2)^{40}(HCl)^4$.

Les sels neutres $(CeO^2)^{40}SO^4H^2$.

L'hydroxyde correspondant est $(CeO^2)^{40}10H^2O$.

251-1902; Pissarshewski. Z. anorg. chem. **31**-359-1902. — [563] Wyrouboff et Verneuil. B. Soc. Ch. (3)-**21**-118-1899. — [564] Wyrouboff et Verneuil. C. R. **128**-501-1899. — [565] D:-

[G. URBAIN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le chlorhydrate, séché à l'air, renferme 6 molécules d'eau et en perd 5 à 110°. Le nitrate en contient 8 et en perd 4 à 110°. Le sulfate neutre renferme 15 molécules d'eau et devient anhydre vers 300°.

Il existe deux autres degrés de condensation. Si l'on dissout à froid, dans l'acide nitrique, l'hydrate cérique normal fraîchement précipité, la solution jaune précipite par addition d'eau. Ce précipité a pour composition $2CeO^2.AzO^3H$. Il donne, avec l'eau pure, une solution limpide. Il se dissout à chaud dans l'acide nitrique concentré et est insoluble dans l'eau, renfermant un huitième d'acide nitrique. On le prépare en traitant l'oxyde par une quantité insuffisante d'acide nitrique pour le dissoudre et en chauffant au bain-marie jusqu'à ce qu'une prise d'essai se dissolve dans l'eau et précipite ensuite par addition d'acide nitrique. On sèche le précipité sur une plaque poreuse, puis sur l'acide sulfurique, enfin dans une étuve à 30-40°. On peut également amener à consistance sirupeuse la dissolution rouge de nitrate cérique; on y ajoute de l'eau et l'on évapore de nouveau jusqu'à ce que la dissolution devienne plus jaune. Sa solution précipite par les acides, les nitrates et les sulfates. Par dissociation aqueuse ils perdent la moitié de leur acide. Les alcalis précipitent les hydroxydes quand la moitié de l'acide est saturé. Le nitrate $(CeO^2)^8.(AzO^3H)^4$ peut être desséché à 130°. Il perd alors, en partie, sa solubilité dans l'eau. La dissolution aqueuse donne le chlorhydrate par précipitation avec l'acide chlorhydrique.

Le nitrate, séché à l'air, renferme 8 molécules d'eau. Il en perd 6 à 120°. Le chlorhydrate en renferme 17 et en perd 12 à 110°. Il devient alors insoluble sans décomposition. Par dialyse, ces sels perdent une partie de leur acide et donnent des sels hydratés du type $(CeO^2)^{56}(AzO^3H)^4$. On peut passer de la série des sels de métaoxydes à celle des sels de peroxydes. L'oxyde $(CeO^2)^{40}$ chauffé avec l'acide nitrique à 180° devient blanc et donne alors $(CeO^2)^{40}(AzO^3H)^4$. En continuant à chauffer, on obtient une solution très jaune d'où l'eau précipite $(CeO^2)^8(AzO^3H)^4$. Finalement, on obtient le nitrate cérique normal.

Sels oxyhalogénés du cérium. — Joliu ([208]) a obtenu le perchlorate céreux $Ce(ClO^4)^3, 8H^2O$ par l'action du perchlorate de baryum sur le sulfate céreux, sous forme de cristaux tabulaires et déliquescents.

Le bromate $Ce(BrO^3)^3, 9H^2O$ a été obtenu par Rammelsberg ([485]) d'une manière analogue. C'est un sel incolore, très soluble dans l'eau et qui cristallise en masses radiées.

L'iodate ([577-230-208]) $Ce(IO^3)^3, 2H^2O$ est un précipité blanc qui s'obtient par addition d'iodate de sodium ou d'acide iodique aux solutions céreuses. Il est peu soluble dans l'eau froide et se décompose, à la longue, par les lavages. Holzmann conseille de le laver à l'alcool. Ce sel, à 110°, perd une molécule d'eau.

BER. C. R. **100**-1461-1885. — ([569]) MUTHMANN et BAUR. An. Chem. Pharm. Lieb. **325**-128-1902. — ([570]) GÖBEL. J. Schweiggers. **67**-78-1833. — ([572]) MOISSAN. C. R. **124**-1255-1897. — ([573]) STERBA. C. R. **134**-1056-1902. — ([574]) ULLICK. Sitz, Akad. Wien. **52**-115-1865. — ([574 a]) STERBA. C. R. **135**-170-1902. — ([577]) RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. **44**-545-1858.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

D'après Jolin, l'acide periodique précipite la dissolution de l'acétate céreux. Le dépôt devient rapidement jaune.

Sulfure de cérium. — Didier [563] a obtenu le sulfure de cérium Ce^2S^3 en calcinant l'oxyde cérique dans un courant d'hydrogène sulfuré. Le carbonate céreux, chauffé dans la vapeur de soufre, dans un courant de gaz sulfhydrique ou mieux de sulfure de carbone, se transforme en sulfure. Muthmann et Stutzel [475] calcinent le sulfate anhydre dans un courant d'acide sulfhydrique. Il se forme également dans un courant de ce gaz à partir du chlorure anhydre fondu avec le chlorure de sodium (Didier). D'après Lange [471], l'hydroxyde sec donne, dans les mêmes conditions, un mélange de sulfure et d'oxyde cérique, et le carbure, d'après Moissan, un mélange de graphite et de sulfure.

D'après Muthmann et Stutzel, le sulfure de cérium forme une masse brun noir, infusible, de poids spécifique 5,020 à 11°. Finement pulvérisé, il brûle spontanément à la température ordinaire et est décomposé par l'eau bouillante. D'après ces chimistes, les oxysulfures verts et jaunes de Mosander [503] n'existent pas. D'après Didier, le sulfure de cérium se dissout dans les acides concentrés sans précipitation de soufre. Il se dissout également dans le sulfure de sodium fondu.

Sulfite céreux [268]. — En se dissolvant dans une solution d'acide sulfureux, le carbonate de cérium se transforme en sulfite $Ce^2(SO^3)^3, 3H^2O$, sous forme de petites aiguilles aisément solubles.

Dithionate céreux. — Le dithionate $Ce^2(S^2O^6)^3, 24H^2O$ forme de grands cristaux, stables à l'air et très solubles dans l'eau. Ils perdent 20 molécules d'eau sur l'acide sulfurique. Wyrouboff [448] a décrit des hydrates tricliniques à 5 et 3 molécules d'eau.

Sulfates céreux. — Le sulfate céreux anhydre $Ce(SO^4)^3$ se prépare en attaquant l'oxyde cérique par l'acide sulfurique [256-256]. L'excès d'acide est éliminé par la chaleur. On chasse très difficilement les dernières traces d'acide [212]. Il se forme, en effet, dans cette préparation, un sulfate acide $Ce^2(SO^4)^3 3SO^4H^2$ qui cristallise en aiguilles hygroscopiques [448]. Bührig [217] élimine l'acide libre par des lavages à l'alcool. Il est préférable de déshydrater le sulfate hydraté après l'avoir fait cristalliser plusieurs fois dans l'eau ou encore après l'avoir précipité par l'alcool de sa dissolution aqueuse. Une température trop élevée le transforme en sel basique.

C'est une poudre blanche de poids spécifique 3,912 et de chaleur spécifique 0,1168 [545]. Il se dissout aisément dans l'eau froide comme tous les sulfates anhydres des terres rares, et très peu dans l'eau chaude. Jolin et Bührig ne sont pas d'accord quant à la courbe de solubilité de ce sel. D'après Brauner [586], 100 parties d'eau glacée peuvent dissoudre jusqu'à 60 parties de sel.

— [536] Brauner. J. Chem. Soc. **53**-357-1888. — [588] Kraus. Z. Kryst. **34**-397-1901. —

[G. URBAIN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Cinq hydrates ont été décrits. D'après Wyrouboff et Verneuil (66), l'hydrate à 6 molécules d'eau, étudié par Jolin, n'est qu'un mélange.

L'hydrate à 5 molécules d'eau cristallise lorsqu'on évapore au bain-marie la solution concentrée du sel anhydre. Il forme des prismes monocliniques décrits récemment par Kraus (588). D'après Jolin (208), il est stable à l'air. D'après Czudnowitz (215), les cristaux deviennent opaques à l'air par absorption d'eau. Il est stable à 100° (586) et perd 4 molécules d'eau de 190° à 200° (208). Il se transforme au-dessous de 40° en hydrate à 8 molécules d'eau (593). Son poids spécifique est 3,220 (543) et sa chaleur spécifique 0,1999.

L'hydrate, à 8 molécules d'eau, se dépose par l'évaporation spontanée d'une solution renfermant de l'acide libre. Il forme des cristaux appartenant au système du prisme rhomboïdal droit (256). Ce sel devient opaque à l'air. Il perd 4 molécules d'eau à 100° (586). Sa densité à 17° est 2,885.

L'hydrate, à 9 molécules d'eau, s'obtient en évaporant la solution à 40°-50° (66). Les cristaux sont rhomboédriques et ont été déterminés par Marignac.

Jolin a décrit un hydrate à 12 molécules d'eau, qu'il obtint par l'évaporation spontanée de la dissolution à la température ordinaire. Ce sel, qui se présente sous forme d'aiguilles minces et efflorescentes, perd 4 molécules d'eau sur l'acide sulfurique. Il se transforme, au-dessus de 25°, en hydrate à 8 molécules d'eau (593).

Muthmann et Rölig n'ont pu obtenir que les hydrates à 5, 8 et 12 molécules d'eau.

Wyrouboff (598) a repris l'étude cristallographique des divers sulfates hydratés.

Le sulfate de cérium forme des sels doubles avec les sulfates alcalins (599-215-208) et aussi, d'après Wyrouboff (600-256), avec le sulfate de cadmium, et avec le sulfate thalleux.

Les sels de potassium et ceux de sodium présentent des compositions variables avec les circonstances de leur formation. Ils sont peu solubles dans l'eau et presque insolubles dans une solution saturée de sulfates alcalins. Les sels doubles suivants ont été étudiés :

$Ce^2(SO^4)^3\ 3\ K^2SO^4$ (Hermann, Czudnowitz, Jolin).
$Ce^2(SO^4)^3\ 2\ SO^4K^2\ .\ 3\ H^2O$ (Hermann).
$2\ Ce^2(SO^4)^3\ 3\ K^2SO^4$ (Hermann).
$Ce^2(SO^4)^3\ K^2SO^4\ .\ 2\ H^2O$ (Czudnowitz, Jolin).
$Ce^2(SO^4)^3\ 3\ Na^2SO^4\ .\ 2\ H^2O$ (Czudnowitz, Jolin).
$2\ Ce^2(SO^4)^3\ 3\ Na^2SO^4$ (Beringer) (603).

Le sel d'ammonium $Ce^2(SO^4)^3.(AzH^4)^2.SO^4\,8H^2O$ forme des cristaux monocliniques brillants, que Wyrouboff a déterminés. Ce composé est inaltérable à l'air. Il perd 6 molécules d'eau à 100° et est anhydre à 150°.

(593) Muthmann et Rohlig. Z. anorg. Chem. **16**-450-1898. — (598) Wyrouboff. B. Soc. Min. **24**-105-1901. — (599) Hermann. J. Pr. **30**-184-1843. — (600) Wyrouboff. B. Soc. Min. **14**-87-1891. — (603) Rammelsberg. Ber. Chem. Gesell. **9**-1580-1876. — (604) Muthmann et Stütz-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Il est également soluble dans l'eau froide et dans l'eau chaude. D'après Czudnowitz, il ne renfermerait que 7 molécules d'eau.

Sulfates céro-cériques. — Le sulfate $Ce^2(SO^4)^3\,2Ce(SO^4)^2$ renferme 24 molécules d'eau, d'après Mendeleef; 25, d'après Rammelsberg ([605]); 20, d'après Muthmann et Stutzel ([604]). Il se forme quand on traite l'oxyde cérique par l'acide sulfurique, sans provoquer la réduction totale par la chaleur. Il se dissout dans une faible quantité d'eau. Un excès d'eau le transforme en sels basiques ([206]). C'est un sel dichroïque ([605]) rouge orangé cristallisant dans le système hexagonal.

D'après Jolin ([208]), il existerait le sel $Ce^2(SO^4)^3.3Ce(SO^4)^2.31H^2O$.

Muthmann et Stutzel ([604]) n'ont pu obtenir ce composé.

Sulfates cériques. — Mendeleef a obtenu le sulfate cérique $Ce(SO^4)^2.4H^2O$ dans les eaux mères du sel précédent. Muthmann et Stutzel ([604]) ont obtenu l'inverse. Il forme des cristaux jaunes. La solution donne aisément des sels basiques ([605]). Parmi ces derniers, les suivants ont été décrits :

$CeO^2.SO^3.H^2O$ (Hermann) ([599]).
$8CeO^2.7SO^3.12H^2O$ (Marignac) ([185]).
$8CeO^2.7SO^3.15H^2O$ (Marignac).
$6CeO^2.5SO^3.5H^2O$ (Hermann) ([614]).
$4CeO^2.3SO^3.7H^2O$ (Hermann).
$3Ce(SO^4)^2.5Ce(OH)^4$ (Rammelsberg) ([605]).

Plusieurs sulfates cériques doubles ont été obtenus :

Le sel $Ce(SO^4)^2.2K^2SO^4.2H^2O$, mesuré par Marignac ([184]), est peu soluble dans l'eau.

Le sel $2Ce(SO^4)^2.3(AzH^4)^2SO^4.3H^2O$ forme des petits cristaux jaunes, et le sel $Ce(SO^4)^2.3(AzH^4)^2SO^4.4H^2O$ forme de grands cristaux trichroïques appartenant au système monoclinique (Rammelsberg) ([605]).

Ce composé est soluble dans l'eau et perd 3 molécules d'eau sur l'acide sulfurique.

Wing a obtenu quelques sels doubles cobaltiques.

Sélénites céreux. — L'acide sélénieux précipite la solution de l'acétate céreux pour donner le sélénite normal $Ce^2(SeO^3)^3.12H^2O$ ([618-208]). Il se forme encore, par la précipitation de l'azotate céreux par le sélénite d'ammonium.

Nilson ([491]) l'a préparé par l'action de l'acide sélénieux sur le sel basique. Il perd 9 molécules d'eau sur l'acide sulfurique. Le sel basique de Nilson $2Ce^2O^3.5SeO^2.30H^2O$ s'obtient en précipitant la dissolution du sulfate céreux par le sélénite de sodium. Ces deux composés sont des poudres blanches et amorphes.

Jolin a obtenu le sélénite acide $Ce^2(SeO^3)^3.SeO^2.5H^2O$ par l'action de l'acide sélénieux sur le carbonate de cérium. Ce sel se présente sous la forme d'aiguilles minces, inaltérables à l'air et insolubles dans l'eau.

ZEL. Ber. Chem. Gesell. **33**-1765-1900. — ([614]) HERMANN, J. prakt. Chem. **92**-113-1864.

[*G. URBAIN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Nilson, qui a obtenu également ce sel par l'action de l'acide sélénieux sur le sel basique, le décrit comme renfermant 6 molécules d'eau. Avec un grand excès d'acide sélénieux, il se forme le sel $Ce^2(SeO^3)^3.3SeO^2.5H^2O$ en paillettes microscopiques (Nilson).

Séléniates céreux. — Les séléniates de cérium, décrits par Jolin, paraissent correspondre aux sulfates.

L'hydrate à 6 molécules d'eau se dépose par concentration de la dissolution neutre au bain-marie. Il est formé d'aiguilles minces et radiées qui perdent 2 molécules d'eau à 100°.

L'hydrate, à 9 molécules d'eau, se forme par concentration au bain-marie de la dissolution acide. Il demeure stable à 100°.

L'hydrate, à 12 molécules d'eau, se forme par évaporation spontanée de la dissolution sur l'acide sulfurique à la température ordinaire.

Les séléniates doubles alcalins paraissent plus solubles que les sulfates correspondants. Jolin a décrit les sels suivants :

$Ce^2(SeO^4)^3 . 5\,SeO^4K^2.$
$Ce^2(SeO^4)^3 . Na^2SeO^4 . 5\,H^2O.$
$Ce^2(SeO^4)^3 . (AzH^4)^2SeO^4\,9\,H^2O.$

Le sel de sodium perd 4 molécules d'eau à 200°.

Le sel d'ammonium, plus soluble que les précédents, perd une molécule d'eau sur l'acide sulfurique et devient anhydre à 100°.

Azoture de cérium CeAz. — Matignon [466] a montré que le cérium, préparé par le procédé de Winckler, absorbe l'azote. Cette absorption est moins rapide pour le cérium que pour les autres terres rares. L'azoture CeAz a été préparé par Muthmann et Kraft [569-506] à l'état pur. L'inflammation du cérium dans l'azote se produit vers 850°. L'azoture de cérium est amorphe, sa couleur varie du noir bronzé au jaune de laiton. Il possède un éclat métallique. Il peut se conserver longtemps dans l'air sec. Il s'échauffe rapidement dans l'air humide, et dégage de l'ammoniaque, avec formation d'oxyde et d'hydrogène. La potasse le décompose lentement avec formation d'ammoniaque et d'hydroxyde. Il donne, avec les acides, les sels céreux et ammoniacaux correspondants.

L'azoture de cérium est pyrophorique quand on l'obtient en chauffant le cérium dans une atmosphère d'ammoniac, ou quand on chauffe l'hydrure de cérium dans une atmosphère d'azote. D'après Kellenberger et Kraft [509-569] la chaleur spécifique de l'azoture de cérium est 0,07254.

Azotates céreux $Ce(AzO^3)^3.6H^2O$. — L'azotate céreux se prépare en dissolvant les hydroxydes dans l'acide nitrique. On ajoute au besoin de l'alcool qui sert de réducteur [471-208].

Jolin décompose le sulfate par l'azotate de baryum en solution aqueuse. Il s'obtient également en traitant l'oxalate par l'acide nitrique. D'après Marignac [621], les cristaux sont déliquescents. Jolin est d'un avis contraire.

— [617] Geipel. Z. Krysl. **35**-608-1902. — Muspratt. J. Chem. Soc. **2**-52-1849. — [621] Ma-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

L'azotate céreux perd 5 molécules d'eau à 100°. Il devient ensuite anhydre et se décompose vers 200°.

Il forme des sels doubles avec les nitrates alcalins et les nitrates de la série magnésienne ([622-471-259-256]).

Le sel $Ce(AzO^3)^2.2AzO^3K.2H^2O$ se présente sous forme de petits cristaux très solubles dans l'eau (Lange), ainsi que le suivant :

$$2Ce(AzO^3)^3.3AzH^4AzO^3.12H^2O.$$

Le nitrate $Ce(AzO^3)^3.2AzH^4.AzO^3.4H^2O$, isomorphe avec les sels de lanthane et de didyme correspondants, forme de beaux cristaux monocliniques très solubles dans l'eau et l'alcool. Les sels de la série magnésienne sont tous isomorphes. Ils appartiennent au type :

$$2Ce(AzO^3)^3\,3Mg(AzO^3)^2.24H^2O.$$

Azotates cériques. — L'hydrate cérique se dissout dans l'acide nitrique et donne, par concentration, des dissolutions mielleuses d'où Meyer et Jacoby ([623]) ont pu extraire le nitrate $Ce(AzO^3)^5OH.3H^2O$ en belles aiguilles rouges. Le nitrate cérique normal ne paraît exister qu'à l'état de sels doubles.

Les sels alcalins sont du type $2AzH^4AzO^3, Ce(AzO^3)^4$. Les sels d'ammonium, de potassium, de rubidium et de cœsium ont été décrits. Ils cristallisent anhydres dans l'acide nitrique, et sont très hygroscopiques. Holzmann([259-622]) avait décrit les sels de potassium et d'ammonium ([624]) comme renfermant 1,5 molécules d'eau.

Les sels de la série magnésienne sont du type :

$$Mg(AzO^3)^2.Ce(AzO^3)^4\,8H^2O.$$

Le nitrate cérique forme aisément des sels basiques ([555-210-556]).

Hypophosphite céreux $Ce(PH^2O^2)^3.H^2O$. — Ce composé forme, d'après Rammelsberg ([626-495]), de petits prismes minces qui se décomposent quand on cherche à les déshydrater.

Phosphates céreux. — Le phosphate précipité répond à la formule $CePO^4$ après calcination ([32]). Il cristallise et reproduit la monazite, par fusion dans le chlorure de calcium ([628-497]) ou dans le sulfate de potasse ([629]). Ouvrard le prépare en calcinant l'oxyde cérique avec le métaphosphate de potassium. Les cristaux de forme clinorhombique ([630]) ont un poids spécifique de 5,92 à 14° ([629]).

L'acide phosphorique normal précipite, dans les dissolutions céreuses, l'hydrate $CePO^4.2H^2O$ ([208]).

Le phosphate sodique Na^2PO^4H donne le même précipité en liqueur chlorhydrique au-dessous de 100° ([32]).

Ce précipité gélatineux est insoluble dans l'eau et l'acide nitrique ([631]).

Ouvrard([630]) a obtenu le phosphate double $2CePO^4.K^3PO^4$ en calcinant,

RIGNAC. An. Ch. Ph. (4)-**30**-45-1873. — ([622]) HOLZMANN. J. prakt. Chem. **84**-76-1861. — ([623]) MEYER et JACOBY. Z. anorg. Chem. **27**-359-1901. — ([624]) SACUS. Z. Kryst. **34**-162-1901. — ([626]) RAMMELSBERG. Sitz. Akad. Berlin 457-1872. — ([628]) C. R. **80**-304-1875. — ([629]) GRANDEAU. An. Ch. Ph. (6)-**8**-193-1886. — ([630]) OUVRARD. C. R. **107**-57-1888. — ([631]) BOUSSIN-

[G. URBAIN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

avec l'oxyde cérique, le pyro ou l'orthophosphate de potassium. Ce sel forme des prismes droits à base rhombe. Il a préparé de même le sel sodique $CePO^4.Na^3PO^4$.

Jolin ([208]) a obtenu le pyrophosphate $Ce(HP^2O^7)^3.3H^2O$ en précipitant les sels céreux par l'acide pyrophosphorique. Par l'action du sel de phosphore sur l'oxyde cérique, Wallroth ([637]) a obtenu le pyrophosphate $CeNaP^2O^7$ en aiguilles microscopiques assez solubles dans l'eau.

Par oxydation de l'hypophosphite avec l'acide nitrique, Rammelsberg ([495]) a obtenu le métaphosphate céreux $Ce(PO^4)^3$. Johnson ([639]) a obtenu un métaphosphate acide $Ce(PO^4)^3.P^2O^5$ en dissolvant le sulfate céreux dans l'acide métaphosphorique fondu. Ce sel présente la forme de cristaux microscopiques de densité 3,272.

Orthophosphate cérique $3(PO^4)^4Ce^3.26H^2O$. — Hartley ([52]) assigne cette composition à la substance qu'il obtint après avoir séché le précipité gélatineux que donne un excès de nitrate cérique avec le phosphate sodique Na^2PO^4H.

Carbure de cérium CeC^2. — La poudre pyrophorique, obtenue par divers auteurs ([570–126]) en calcinant à l'abri de l'air le formiate ou l'oxalate céreux, ne présente aucun des caractères du carbure de cérium préparé par Moissan ([477]) de la façon suivante :

192 parties d'oxyde cérique et 48 parties de charbon de sucre intimement mélangés sont chauffés au four électrique à une température relativement basse. L'oxyde fond d'abord, puis il se produit un bouillonnement dû au dégagement d'oxyde de carbone. On arrête la chauffe lorsque la fusion est tranquille. 100 grammes d'oxyde cérique peuvent être réduits en 8 ou 10 minutes avec un courant de 300 ampères et de 60 volts. Le carbure se présente sous la forme d'un culot homogène à cassure cristalline.

L'examen microscopique révèle, dans la substance pulvérisée, des parties d'hexagone nettes, transparentes, d'un jaune rougeâtre. Sa densité est 5,25. Il se délite à l'air.

Le chlore l'attaque vers 230°. Le brome et l'iode réagissent de même avec incandescence à température plus élevée. L'attaque, par le fluor, doit être provoquée par une chauffe légère et se poursuit d'elle-même avec incandescence.

Il brûle dans l'oxygène au rouge avec éclat et laisse un résidu cristallin d'oxyde. Dans la vapeur de soufre, il brûle avec incandescence, il en est de même dans le sélénium au-dessus du rouge.

L'acide chlorhydrique gazeux l'attaque à 650° avec incandescence ; de même l'acide iodhydrique. L'hydrogène sulfuré donne, au rouge, un mélange de graphite et de sulfure. A 600°, l'ammoniac ne fournit pas d'azoture. Le chlorate, le permanganate, l'azotate de potassium fondus l'attaquent vivement, de même la potasse et le carbonate de potassium fondus.

([208]) Gault. An. Ch. Ph. (5)-5-178-1875. — ([637]) Wallroth. B. Soc. Ch. (2)-39-516-1883. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

La réaction caractéristique du carbure de cérium est l'action de l'eau ([572]) qui, à la température ordinaire, provoque un dégagement de carbures gazeux renfermant environ 75,5 d'acétylène, 4 d'éthylène et 20,5 de méthane pour 100. Avec l'eau glacée, la proportion d'acétylène atteint 80 pour 100. Avec les acides étendus, la proportion de ce dernier gaz varie encore (Moissan). D'après Muthmann, Hofer et Weiss ([504]), l'action de l'eau sur le carbure produit 15,92 d'éthylène et 80,08 d'acétylène pour 100.

Le carbure de cérium, traité par les acides étendus de manière à provoquer seulement une attaque limitée, est d'abord débarrassé des traces de fer qu'il renferme. Le cérium que l'on obtient ensuite donne un oxyde qui, après calcination, est complètement blanc (Moissan).

Oxycarbure de cérium. — Sterba ([573]) a préparé un oxycarbure de cérium de composition $CeC^2, 2CeO^2$ en réduisant l'oxyde cérique au four électrique par une proportion de noir de fumée insuffisante pour provoquer la réduction totale. Après lévigation avec de l'eau glacée de la masse concassée, on obtient des cristaux tabulaires d'un brun métallique. Stable à l'air, ce composé est partiellement décomposé par l'eau chaude. Les acides minéraux l'attaquent; les acides organiques sont sans action; l'acide chlorhydrique provoque un dégagement gazeux renfermant seulement des carbures non saturés.

Carbonates de cérium. — En ajoutant une solution de carbonate d'ammoniaque aux solutions céreuses, on obtient un précipité volumineux qui se transforme en aiguilles minces. Séché, il forme une masse argentée de composition $Ce^2(CO^3)^3.5H^2O$.

Il est insoluble dans l'eau et légèrement soluble dans les carbonates alcalins (Jolin) ([208]).

En versant la dissolution d'un sel céreux dans la solution bouillante de bicarbonate de potassium, on obtient des aiguilles minces, de formule :

$$Ce^2(CO^3)^3.K^2CO^3.3H^2O.$$

Le sel de soude $Ce^2(CO^3)^3.2Na^2CO^3.2H^2O$, préparé de la même manière, est une poudre amorphe (Jolin) ([208]).

Le carbonate cérique n'a pas été obtenu à l'état de pureté.

Carbonate percérique. — D'après Job ([643]), le nitrate cérique ammoniacal se dissout dans la solution de carbonate de potassium à la faveur de l'eau oxygénée. Des quantités croissantes d'eau oxygénée favorisent la dissolution du sel de cérium; un excès le rend presque insoluble. Ces solutions peuvent renfermer jusqu'à 40 grammes d'oxyde cérique pour 280 grammes de carbonate alcalin.

On obtient ainsi un carbonate percérique de composition :

$$Ce(CO^3)^3.CeO^3.4K^2CO^3.12H^2O.$$

Ce composé percérique cristallisé, le seul actuellement connu, pré-

([639]) Johnson. Ber. Chem. Gesell. **22**-976-1889. — ([643]) Job. C. R. **128**-1098-1899. — ([646]) Di-

[G. URBAIN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

sente une stabilité remarquable et résiste à une température de 200°.

Cyanure de cérium. — Rehringer ([505]) a décrit comme tel un précipité gélatineux très altérable.

Sulfocyanate céreux. — Ce composé, auquel Jolin ([208]) assigne la composition $Ce(CSAz)^3.7H^2O$ forme des prismes incolores, déliquescents et solubles dans l'alcool.

Siliciure de cérium. — Ullick ([574]) aurait obtenu un siliciure de cérium, par l'électrolyse du fluorure double de potassium et de cérium dans un creuset de porcelaine avec 8 éléments Bunsen. Sterba ([574 *a*]) a obtenu le composé $CeSi^2$ en fondant au four électrique l'oxyde de cérium avec le silicium. Le culot obtenu est concassé et débarrassé du silicium libre par un traitement au bain-marie par la potasse à 5 pour 100. Ce composé a une structure microcristalline. Il a la couleur de l'acier. Les acides minéraux l'attaquent avec dégagement d'hydrogène. Il décompose au rouge la vapeur d'eau.

Silicates de cérium. — En fondant avec la silice et le sel marin l'oxychlorure de cérium, Didier ([646]) a obtenu le silicate $(SiO^3)^3Ce^2$ sous forme de cristaux orthorhombiques solubles dans les acides et de poids spécifique 4,9.

Le même auteur a obtenu le chlorosilicate $Ce^2(SiO^3)^3.4CeCl^3$, en fondant la silice dans le chlorure de cérium anhydre dans une atmosphère d'azote.

LANTHANE La = 138

Préparation et propriétés. — Le lanthane métallique se prépare par les mêmes méthodes que le cérium ([440]). Hillebrand et Norton le décrivent comme un métal semblable au cérium, mais moins fusible. Il est malléable, mais peu ductile. D'après ces auteurs, son poids spécifique varie de 6,163 à 6,049, et sa chaleur spécifique est de 6,049.

Il se ternit vite à l'air et est plus vite attaqué par l'eau que le cérium. Il s'enflamme à température plus élevée : entre 440 et 460° d'après Muthmann et Kraft.

Caractères des sels de lanthane. — Les sels de lanthane sont blancs lorsque l'acide est incolore. On ne connaît qu'une série de sels de lanthane, dont les caractères généraux sont ceux des sels céreux.

Poids atomique du lanthane. — Le poids atomique du lanthane a été l'objet d'un nombre considérable de recherches. Il a été déterminé successivement par Choubine, Clarke ([751]), Rammelsberg ([752—451]), Marignac ([755]), Holzmann ([258]), Czudnowitz ([215]), Hermann ([78]), Zschiesche ([256]), Casselmann ([758]), Erk ([210]), Marignac ([261]), Cleve ([278]), Brauner ([89]), Cleve ([765]), Bettendorff ([764]), Schutzenberger ([73]), Muthmann ([74]), Brauner et Pavlicek ([767]), Jones ([768]).

Jones a obtenu 138,77 et Brauner 139,04.

DIER. C. R. **101**-882-1885. — ([647]) JOH. C. R. **134**-1052-1902. — ([647 *a*]) BAUR. Ber. chem.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Hydrure de lanthane LaH^3. — Brauner ([457]) attribue, au composé *impur obtenu* par Winckler ([450]), la formule La^2H^3. Ce composé se prépare comme l'hydrure correspondant de cérium dont il partage les propriétés. Mais Muthmann et Kraft ([569-506]) ont obtenu l'hydrure LaH^3 pur dans les mêmes conditions que l'hydrure de cérium auquel il ressemble. L'inflammation du lanthane dans l'hydrogène commence vers 240°. L'hydrure de lanthane est plus stable que l'hydrure de cérium. Sa chaleur spécifique est 0,087.

Composés halogénés du lanthane. — Le chlorure anhydre $LaCl^3$ se prépare en calcinant un mélange de chlorure hydraté et de sel ammoniac ([446]), ou en déshydratant le chlorure hydraté dans une atmosphère de gaz chlorhydrique sec ([673]).

Muthmann et Stutzel décomposent le sulfure par l'acide chlorhydrique gazeux ([475]).

Moissan ([679-451]) attaque le carbure de lanthane par le chlore. C'est une masse cristalline fusible et très avide d'eau. L'hydrate $2LaCl^3.15H^2O$ ([676]) forme de grands cristaux tricliniques ([621]) solubles dans l'eau et l'alcool. Il se transforme en oxychlorure quand on cherche à le dessécher ([676-256]).

L'oxychlorure LaOCl ([275]) est analogue à l'oxychlorure de cérium. Hermann a décrit un oxychlorure de composition $2LaCl^3.3La^2O^3$. Le chlorure de lanthane forme des sels doubles du même type que les sels céreux correspondants.

D'après Cleve ([278]), le bromure de lanthane cristallise avec 7 molécules d'eau. Il forme de beaux cristaux très solubles.

Frerichs et Smith ([265]) ont obtenu l'oxybromure LaOBr, en chauffant l'oxyde de lanthane dans la vapeur de brome. D'après ces auteurs, le bromure de lanthane forme des sels doubles avec les bromures de nickel et de zinc. Cleve a décrit un bromure d'or et de lanthane.

L'iodure de lanthane n'a pas été décrit, mais Frerichs et Smith l'ont *obtenu en combinaison avec l'iodure de zinc.*

Le fluorure anhydre de lanthane a été obtenu par Moissan en brûlant le carbure dans le fluor ([679]).

D'après Cleve, le fluorure $LaFl^3.H^2O$ est un précipité gélatineux. Il en est de même du fluorure acide $2LaFl^3.5HFl$ obtenu par Frerichs et Smith ([265]).

Gesell. **36**-3038-1903; Engler. Ber. Chem. Gesell. **36**-2642-1903; **37**-49-1903. — ([648]) Jon. C. R. **128**-101-1899. — ([649]) Waegner et Muller. Ber. chem. Gesell. **36**-282-1903; **36**-1732-1903. — ([652]) Bunsen, Meyer et Koss. Ber. Chem. Gesell. **35**-3740-1902. — ([653]) Browning. Am. J. Sc. (4)-**8**-451-1899; Browning et Cutler. Z. anorg. Chem. **22**-297-1899. — ([654]) Stolba. Jahresb. 1286-1882 et 1565-1883. — ([658]) Hisinger. Afhand Fys. Rem. Min. **4**-378-1815. — ([660]) Behringer. An. Chem. Pharm. Lieb. **42**-154-1842. — ([661]) Hermann. J. prakt. Chem. **30**-184-1843. — ([662]) Bunsen et Jegel. An. Chem. Pharm. Lieb. **105**-40-1858. — ([665]) Rammelsberg. Sitz. Akad. Berlin 359-1859. — ([664]) Marignac. Ar. Sc. ph. nat. **8**-265-1848. — ([665]) Bührig. J. prakt. Chem. (2)-**12**-209-1875. — ([668]) Wyrouboff et Verneuil. C. R. **124**-1300-1897. — ([669]) Brauner et Batek. Z. anorg. Chem. **34**-105-1903. — ([670]) Thiele Hermann. Ber. Chem. Gesell. **33**-183-1900; Hintz. Z. anal. Chem. **37**-504-1898. — ([671]) K. Kruis. J. Chem. Soc. **36**-682-1879. — ([672]) Lumière. C. R. **116**-574-1893. — ([673]) Mosander. An. Ph. Ch. (3)-**11**-

[G. URBAIN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Oxydes de lanthane. — L'oxyde de lanthane La^2O^3 se prépare par la calcination d'un sel quelconque de lanthane dont le terme acide n'est pas fixe. Il s'obtient également par la combustion du lanthane métallique.

D'après Nordenskiold (540), l'oxyde de lanthane cristallise en prismes rhombiques par fusion avec le borax ; son poids spécifique est alors de 5,296 à 16°. Ces cristaux se dissolvent dans les acides, mais l'eau ne les attaque pas.

L'oxyde de lanthane est une poudre blanche. Son poids spécifique varie avec la température à laquelle l'oxyde a été calciné. Cleve (278) a obtenu à 17° le nombre 6,53. Sa chaleur spécifique est, d'après Nilson et Pettersson (545), 0,0749.

Il s'hydrate au contact de l'eau et se dissout dans les acides, même après forte calcination (691).

En précipitant les sels de lanthane par la potasse ou la soude, on obtient l'hydrate gélatineux qui, après dessiccation, répond à la formule $La(OH)^3$ (278). C'est une poudre blanche. L'hydrate de lanthane est une base forte qui bleuit le tournesol rouge et déplace l'ammoniaque de ses sels à l'ébullition.

En présence d'eau oxygénée, l'hydrate de lanthane donne un peroxyde auquel Cleve attribue la composition $La^4O^9 x H^2O$ ou $La^2O^5, 3H^2O^2$. D'après Melikoff et Pissarjewsky (695), cet hydrate a pour composition $La^2O^5 n H^2O$. Il perd lentement de l'oxygène et n'est pas entièrement décomposé à 200° (604).

Lanthanates. — D'après Baskerville et Catlett (759), la fusion de l'oxyde de lanthane avec les carbonates alcalins, et la digestion prolongée dans les hydrates alcalins à 100° donnent naissance à des lanthanates du type $Na^2La^4O^7$ et à des metalanthanates du type $MIILa^2O^{15}$.

Sels oxy-halogénés du lanthane. — L'hypochlorite de lanthane décrit par Frerichs et Smith (701-263) n'existe pas, d'après Cleve (485). Ce dernier a décrit le perchlorate $La(ClO^4)^3$ comme formant des aiguilles déliquescentes solubles dans l'alcool.

Marignac (616) a décrit le bromate $La(BrO^3)^3.9H^2O$ (485). Ce sel forme des prismes hexagonaux solubles à 15° dans 3,5 parties d'eau.

Les solutions des sels de lanthane donnent, par addition d'acide iodique, l'iodate $2La(IO^3)^3.3H^2O$ (220), sous la forme d'un précipité blanc et sous forme cristalline par concentration de la dissolution de ce dernier. C'est un sel peu soluble à froid.

En précipitant la solution de l'acétate de lanthane par l'acide periodique, Cleve (278) a obtenu un précipité cristallin de periodate $La(IO^4)^3.2H^2O$. Cette réaction ne se produit pas avec la dissolution du nitrate.

Sulfure de lanthane La^2S^3. — Didier (565) le prépare en faisant

464-1844; Winckler. Ber. Chem. Gesell. **23**-772-1890. — (679) Moissan. C. R. **123**-148-1896; B. Soc. Ch. (3)-**15**-1293-1896. — (691) Damour. C. R. **59**-270-1864. — (695) Melikoff et Pissarjewsky. Z. anorg. Chem. **21**-70-1899. — (604) Job. C. R. **136**-45-1903. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

réagir, à haute température, l'hydrogène sulfuré sur l'oxyde. Frerichs et Smith (263) font réagir, dans les mêmes conditions, les vapeurs de sulfure de carbone diluées dans le gaz carbonique. Muthmann et Stutzel (475) réduisent le sulfate par l'hydrogène sulfuré.

C'est, d'après ces derniers, une poudre jaune pur qui, de tous les sulfures des terres rares, est le plus aisément décomposé par l'eau bouillante et par les acides. Son poids spécifique est 4,918 à 11°.

Sulfite de lanthane. — Cleve (278) a obtenu un dépôt volumineux de sulfite $La^2(SO^3)^3.4H^2O$ en dissolvant l'oxyde de lanthane dans une solution d'acide sulfureux.

Dithionate de lanthane. — Cleve le prépare en prismes hexagonaux volumineux renfermant 24 molécules d'eau ou en une masse radiée contenant 16 molécules d'eau seulement.

Sulfates de lanthane. — Le sulfate anhydre $La^2(SO^4)^3$ s'obtient soit en attaquant l'oxyde par l'acide sulfurique et éliminant l'excès d'acide, soit en déshydratant au-dessous du rouge les sulfates hydratés. C'est une poudre blanche de densité 3,6 et de chaleur spécifique 0,1182 (545). Le sulfate anhydre de lanthane se dissout aisément dans 6 parties d'eau glacée. Il est beaucoup moins soluble à chaud (258). C'est le plus difficile à décomposer parmi les sulfates des terres rares.

D'après Brauner et Pavlicek (74), il existe un sulfate acide analogue à celui de cérium.

Il existe trois hydrates de sulfate de lanthane.

L'hydrate, à 6 molécules d'eau, se produit seulement en liqueur acide, il perd son eau à 150° (263).

D'après Muthmann et Rölig (262), le sulfate, à 9 molécules d'eau, se forme à toute température. Ce sel hexagonal a été étudié successivement par Marignac (621), Topsoë (714) et Descloizeaux (715). Son poids spécifique est 2,853 et sa chaleur spécifique 0,2083 (545).

Il devient anhydre à 240° (263).

Brauner et Pavlicek (74) ont obtenu un hydrate à 16 molécules d'eau au voisinage de 0°. Ce sel forme de très fines aiguilles. Il n'est stable qu'au voisinage de cette température.

La dissolution du sulfate, précipitée par l'ammoniaque, donne un sulfate basique (263) qui, d'après Cleve (278) renferme 3 molécules d'oxydes pour une d'acide sulfurique.

Le sulfate de potasse donne, avec le sulfate de lanthane, le composé $La^2(SO^4)^3.3K^2SO^4$ (278). Ce sel et celui de sodium $La^2(SO^4)^3.Na^2SO^4.5H^2O$ (278) forment des précipités presque insolubles dans l'eau, insolubles dans la solution saturée des sulfates alcalins qui leur ont donné naissance.

Le sel ammoniacal $La^2(SO^4)^3.(AzH^4)^2.SO^4.8H^2O$ cristallise dans le

(701) Frerichs et Smith; Ber. Chem. Gesell. **11**-1151-1878. — (714) Topsoë. Sv. Vet. Akad. Forh. (2)-**5**-21-1874. — (715) Descloizeaux. An. Min. (5)-**14**-347-1858. — (725) Baskerville et

[G. URBAIN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

système monoclinique ([621]). Ce sel s'effleurit sur l'acide sulfurique et perd, à 100°,7 molécules d'eau.

C. Baskerville et Moss ([725]) ont décrit les sulfates doubles suivants : $La^2(SO^4)^3.Rb^2SO^4.2H^2O$; $La^2(SO^4)^3.Cs^2SO^4.2H^2O$; $La^2(SO^4)^3Rb^2SO^4$; $5La^2(SO^4)^3.2Rb^2SO^4$ et $5La^2(SO^4)^3.2Cs^2.SO^4$.

Séléniure de lanthane. — Un séléniure a été obtenu par Moissan ([679]) en brûlant le carbure de lanthane dans la vapeur de sélénium. Ce composé donne, avec l'acide chlorhydrique, un dégagement d'hydrogène sélénié.

Sélénites de lanthane. — L'étude des sélénites de lanthane a été faite par Nilson ([724]). Il obtient le sel neutre $La(SeO^3)^3.12H^2O$ en précipitant la dissolution du sulfate de lanthane par un excès de sélénite de sodium. C'est une poudre amorphe.

Le sel basique $3La^2O^3.8SeO^2.28H^2O$ est également amorphe. En traitant ce sel par l'acide sélénieux, on obtient des tables tétragonales microscopiques du sel acide $La^2(SeO^3)^3.2SeO^2.6H^2O$.

L'hydrate de lanthane, traité par l'acide sélénieux, donne une poudre cristalline d'un sélénite acide $La^2(SeO^3)^3.3SeO^2.5H^2O$. Cleve ([278]) a obtenu le même sel en versant dans la solution de chlorure de lanthane de l'acide sélénieux et de l'alcool.

Séléniates de lanthane. — La solution de l'hydrate de lanthane dans l'acide sélénique dépose, à une température modérée, des prismes brillants, radiés, très solubles dans l'eau, auxquels Cleve ([278]) assigne la composition $La^2(SeO^4)^3.6H^2O$. D'après Petterson ([727]), leur densité est 3,48. L'évaporation spontanée de la solution donne un hydrate à 9 ou 10 molécules d'eau.

Le séléniate double de lanthane et de potassium est aisément soluble dans l'eau où il cristallise spontanément, en prismes nets, de composition $La^2(SeO^4)^3.SeO^4K^2.9H^2O$.

Le sel d'ammonium ressemble au précédent.

Le sel de sodium $La^2(SeO^4)^3.Na^2SeO^4.8H^2O$ forme d'après Cleve des croûtes blanches solubles.

Azoture de lanthane LaAz. — Matignon ([466]) a obtenu l'azoture de lanthane impur dans les mêmes conditions que celui de cérium. Muthmann et Kraft ([698 a]) l'ont préparé à l'état pur. La combinaison directe du lanthane et de l'azote se produit au rouge sans inflammation. C'est une matière amorphe, noire, un peu brillante. Exposé à l'air humide, il dégage de l'ammoniaque et forme de l'hydroxyde comme l'hydrure de cérium. Il est plus stable que ce dernier et s'enflamme plus difficilement quand on l'humecte d'eau. L'azoture de lanthane, que l'on obtient en chauffant le lanthane dans une atmosphère d'ammoniac, n'est pas spon-

Moss. J. Am. Chem. Soc. **26**-67-1904. — ([724]) Nilson (491). — ([727]) Petterson. Ber. Chem. Gesell. **9**-559-1876. — ([728]) Marignac. Ar. Sc. ph. nat. **46**-195-1873. — ([731]) Descloizeaux.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

tanément inflammable comme l'azoture de cérium préparé dans les mêmes conditions. Sa chaleur spécifique est 0,07 265 ([509]).

Azotates de lanthane. — L'évaporation spontanée de la dissolution du nitrate sur l'acide sulfurique laisse déposer de grands cristaux qui appartiennent au système rhomboïdal doublement oblique ([728]). Ce sel de formule $La(AzO^3)6H^2O$ se dissout aisément dans l'eau et dans l'alcool ([258]). Il perd sur l'acide sulfurique 2,5 molécules d'eau ([278-276]). Il fond dans son eau de cristallisation et donne une poudre solide lorsqu'il devient anhydre. Il se décompose ensuite. Il forme avec le nitrate d'ammoniaque un sel double magnifique $La^2(AzO^3)^3.2(AzH^4)AzO^3.4H^2O$ isomorphe avec le sel correspondant de cérium ([731]) et de didyme. Ce sel est inaltérable à l'air et perd son eau à 100° ([728]).

Les sels doubles, que forme le nitrate de lanthane avec les nitrates de la série magnésienne, sont également de fort beaux sels.

Phosphite de lanthane. — D'après Frerichs et Smith ([265]), le phosphite de sodium donne, avec les sels de lanthane, un précipité de composition $La^2(PHO^3)^3$.

Phosphates de lanthane. — Frerichs et Smith ([265]) ont obtenu l'orthophosphate PO^4La en précipitant le sulfate de lanthane par le phosphate trisodique. Hermann ([276]) a obtenu le même précipité avec le sulfate de lanthane et l'acide phosphorique. Ouvrard ([650]) et Grandeau ([629]) l'ont préparé cristallisé. Il est isomorphe avec le sel correspondant de cérium.

D'après Smith, le phosphate disodique précipite de la dissolution du sulfate de lanthane, le sel $La^2(HPO^4)^3$. D'après Cleve, le précipité est infiltrable ([483]).

Ouvrard ([650]) a obtenu le sel double $4La^2(PO^4).PO^4K^3$ cristallisé et isomorphe avec le sel de cérium correspondant. La dissolution du chlorure de lanthane donne, avec le pyrophosphate de sodium, un précipité de pyrophosphate de lanthane $La^2HP^2O^7.3H^2O$ ([483]).

Wallroth ([657]), en fondant l'oxyde de lanthane avec le sel de phosphore, a obtenu le composé $LaNaP^2O^7$, isomorphe avec le sel de cérium correspondant.

D'après Frerichs et Smith ([265]), le métaphosphate $La(PO^3)^3$ s'obtient par précipitation.

Johnson ([743]) a obtenu le métaphosphate acide $La^2O^3 5P^2O^5$ en dissolvant le sulfate de lanthane dans l'acide métaphosphorique fondu. Ce sel forme des cristaux tubulaires de densité 3,214.

Arsénite de lanthane. — Frerichs et Smith ([265]) obtiennent un composé auquel ils assignent la formule $La^2(HAsO^3)^3$ en traitant, à l'ébullition, l'oxyde de lanthane par l'acide arsénieux. C'est une poudre cristalline.

An. Min. (5)-**14**-402-1858. — ([743]) Johnson. Ber. Chem. Gesell. **22**-976-1889. — ([730]) Ba-

[G. URBAIN]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Arséniate de lanthane. — Frerichs et Smith ([745]) ont obtenu l'arséniate $La^2(HAsO^4)^3$ sous forme de précipité gélatineux.

Borates de lanthane. — Comme sous-produit de la préparation de l'oxyde de lanthane cristallisé, Nordenskjold ([349]) a obtenu un sel qui est probablement le borate $2La^2O^3.BO^3$.

Le précipité blanc que donne le borax avec les sels de lanthane aurait, d'après Cléve ([485]), la composition $La^2O^3.2BO^3nH^2O$.

Carbure de lanthane LaC^2 — Ce carbure a été préparé d'abord par Petterson ([48]), puis par Moissan ([679]). Comme celui de cérium, il forme un lingot fondu à cassure cristalline. Les fragments, examinés au microscope, sont transparents et colorés en jaune.

Sa densité à 20° est 5,02 (Moissan). D'après Petterson $D = 4,71$.

Le chlore le décompose à 250°, et le brome et l'iode à 255°, avec incandescence. L'attaque par le fluor est provoquée par une légère élévation de température. Il brûle plus difficilement dans l'oxygène que le carbure de cérium en formant de l'oxyde de lanthane. Le soufre l'attaque difficilement. Même à 700 ou 800°, le phosphore et l'azote ne semblent pas s'y combiner. Le carbone s'y dissout à la température de fusion. Les acides dilués l'attaquent aisément. L'acide nitrique monohydraté est sans action. Chauffé dans un courant de gaz ammoniac, il se décompose au rouge avec une légère incandescence (Moissan.)

Le permanganate de potassium pulvérisé, l'azotate ou le chlorate de potassium fondu, l'attaquent violemment.

La potasse fondue le décompose avec dégagement d'hydrogène.

L'eau le décompose à la température ordinaire en fournissant de 70 à 71,75 d'acétylène, 27,22 à 28,67 de méthane et 0,95 à 2,01 d'éthylène pour 100 (Moissan).

Carbonate de lanthane. — L'hydrate de lanthane se combine directement avec l'acide carbonique pour former de petites écailles hexagonales de composition $La^2(CO^3)^3.3H^2O$ ([275-276]).

Le précipité de carbonate amorphe, que donnent les carbonates alcalins avec les solutions des sels de lanthane, renferme, d'après Hermann, une molécule d'eau.

Cyanure de lanthane. — D'après Cleve ([485]), ce composé, décrit par Frerichs et Smith, n'existe pas.

Sulfocyanure de lanthane. — Cleve ([278]) a décrit le sulfocyanure de lanthane $La(CAzS)^3.7H^2O$. C'est un sel qui forme des aiguilles déliquescentes et qui perd 3 molécules d'eau sur l'acide sulfurique. Ce sel forme un composé cristallisé avec le cyanure de mercure.

ANCIEN DIDYME

Les composés de l'ancien didyme ont fait l'objet d'un grand nombre

KERVILLE et CATLETT. J. am. chem. Soc. **26**-76-1904. — ([751]) CLARKE. Am. Chem. J. **3**-265-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

de recherches. La grande analogie que ces corps présentent avec les sels de lanthane et de cérium nous autorise à ne décrire que les combinaisons du praséodyme et du néodyme purs, dont un grand nombre ont été déjà préparés.

PRASÉODYME Pr = 140,5

Formation. — Matignon [466] a obtenu du praséodyme métallique, souillé de magnésie, en réduisant l'oxyde de praséodyme avec le magnésium par la méthode de Winckler [450].

Les sels de praséodyme ont été étudiés, en 1898, par Carl von Scheele [234-105] et examinés au point de vue cristallographique par Soderström [769]. Comme le cérium, le praséodyme présente deux états d'oxydation. Les sels de sesquioxyde sont verts. Le peroxyde de praséodyme n'a pu être salifié.

Poids atomique. — Les auteurs, qui ont déterminé le poids atomique du praséodyme, sont d'accord pour montrer qu'Auer von Welsbach a attribué, au néodyme, le poids atomique du praséodyme et inversement [90].

Le poids atomique du praséodyme a été déterminé par Brauner [792], Carl von Scheele [105] et Jones [794]. Cette détermination s'effectue en réduisant le peroxyde par l'hydrogène et en transformant le sesquioxyde obtenu en sulfate anhydre.

Jones a obtenu le nombre 140,46 (O = 16); Carl von Scheele, le nombre 140,40.

Hydrure de praséodyme [772]. — Il se forme d'après la méthode de Winckler par combinaison directe du praséodyme métallique et de l'hydrogène gazeux.

Fluorure de praséodyme. — Moissan a mentionné l'existence d'un fluorure de praséodyme jaune de soufre, peu volatil, qu'il obtint en attaquant le carbure par le fluor.

Chlorure de praséodyme. — Le chlorure anhydre $PrCl^3$ a été préparé par Moissan [775] en faisant réagir le chlore sur le carbure; par Matignon [457] en déshydratant le chlorure à 7 molécules d'eau dans un courant de gaz chlorhydrique, par Muthmann et Stutzel [475] en décomposant le sulfure par l'acide chlorhydrique gazeux. Il forme une masse cristalline verte très avide d'eau.

Le chlorure hydraté $PrCl^3, 7H^2O$, est, d'après Carl von Scheele [776], un sel déliquescent de densité 2,251 à 16°. D'après Matignon, ce composé fond à 105° et se déshydrate dans l'air sec, à la température ordinaire. Dans

1881. — [752] Rammelsberg. Ber. Chem. Gesell. **6**-84-1873. — [753] Marignac. Ar. Sc. ph. nat. **11**-21-1849. — [758] Casselmann. Z. anal. Chem. **8**-110-1869. — [765] Clève. B. Soc. Ch. (2)-**39**-151-1883. — [764] Bettendorf. An. Chem. Pharm. Lieb. **256**-159-1890. — [767] Brauner et Pavlicek. Z. anorg. Chem. **33**-317-1903. — [768] Jones. Chem. N. **88**-15-1903; Am. Chem. J. **28**-23; 1902. — [769] Sodeström. Z. Kryst. **36**-194-1902. — [772] Matignon. C. R. **131**-891-1900-Winckler (450). — [775] Moissan. C. R. **131**-595-1900.

[G. URBAIN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

un courant d'acide chlorhydrique sec, cet hydrate perd $6H^2O$ à 108° et devient complètement anhydre à 185°. Il forme un sel double avec le chlorure platinique et avec le chlorure d'or.

Bromure de praséodyme. — Un bromure anhydre a été obtenu par Moissan (775) en faisant réagir le brome sur le carbure. L'hydrate a pour composition $PrBr^3 6H^2O$. Il forme des sels doubles avec le bromure de platine et avec le bromure d'or.

Oxydes de praséodyme. — D'après Auer von Welsbach (90), le sesquioxyde de praséodyme est une poudre verte qui s'obtient en réduisant le peroxyde par l'hydrogène. Il est peu soluble dans les acides. Il absorbe l'acide carbonique et se transforme en peroxyde par simple calcination ou par fusion avec le chlorate de potasse. Sa densité est 6,881.

Le peroxyde est l'oxyde stable du praséodyme. Auer von Welsbach lui assigne la formule Pr^4O^7. Carl von Scheele le représente par PrO^2. Cet oxyde est noir. Fortement calciné, il perd de l'oxygène et passe à l'état inférieur d'oxydation. Il est réduit par l'acide hypochloreux (778).

Chauffé avec le sulfate ferreux ammoniacal ou le chlorure stanneux, il perd de l'oxygène sans oxyder le fer ou l'étain.

Sulfure de praséodyme Pr^2S^3. — Il a été préparé par Muthmann et Stützel (475) en réduisant le sulfate anhydre par l'hydrogène à haute température. D'après Moissan (775), le carbure est complètement attaqué par la vapeur de soufre à 1000°. Ce sulfure est brun. Sa densité, à 11°, est 5,042. L'eau bouillante l'attaque rapidement.

Dithionate de praséodyme (776) $Pr^2(S^2O^6)^3.12H^2O$. — C'est un sel déliquescent qui se décompose quand on le chauffe.

Sulfate de praséodyme (776). — Le sulfate anhydre $(SO^4)^3Pr^2$ a une densité de 3,720. 23,64 parties se dissolvent dans 100 parties d'eau à 0° et 17,7 à 20°. Le sel, à 5 molécules d'eau, se prépare par concentration de la solution au bain-marie. En laissant la solution cristalliser spontanément, Carl von Scheele a obtenu deux hydrates dont l'un renferme 15 molécules 1/2 d'eau et l'autre 8 molécules d'eau. Les hydrates, à 8 et 5 molécules d'eau, ont été également obtenus par Muthmann et Rohlig (262). La densité de l'octo-hydrate est 2,822. Dufet (783) en a fait l'étude cristallographique.

Matignon (785) a décrit un sulfate basique $(PrO)^2SO^4$ amorphe et un sulfate acide $(PrHSO^4)^3$ cristallin, formé d'aiguilles clinorhombiques déliquescentes.

Le sulfate de potasse détermine, dans la solution du sulfate, la formation d'un précipité cristallin peu soluble dans l'eau et répondant à la formule $Pr^2(SO^4)^3.3K^2SO^4.H^2O$. Ce sel est très soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique. Sa densité est 3,275.

— (776) Scheele. Z. anorg. Chem. **18**-352-1898. — (778) Melikoff et Klimenko. J. Soc. Ph. Ch.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le sel double ammoniacal cristallise avec 8 molécules d'eau.

Il forme de grands cristaux inaltérables à l'air, et devient anhydre à 170°. Sa densité est 2,552.

Baskerville et Holland ([786a]) ont préparé les sulfates doubles suivants : $Pr^2(SO^4)^3.Cs^2SO^4.2HO^4$ — $Pr^2(SO^4)^3Cs^2SO^4.4H^2O$.

Sélénite de praséodyme ([776]) $Pr^2(SeO^3)^3.H^2SeO^3.3H^2O$. — Il se prépare en versant du sélénite de sodium puis de l'acide sélénieux, dans la solution de sulfate de praséodyme. Il forme des aiguilles minces.

Séléniate de praséodyme ([776]) $Pr^2(SeO^4)^3.8H^2O$. — Il se prépare par l'action de l'oxyde sur l'acide sélénique, et en laissant cristalliser la solution spontanément. Sa densité est 3,094. Le sel à 5 molécules d'eau s'obtient par concentration de la dissolution au bain-marie. Le sel anhydre en chauffant le précédent à 200°. Son poids spécifique est 4,305.

Comme le sulfate, le séléniate de praséodyme donne un sel double de composition $Pr^2(SeO^4)^3$, $5K^2SeO^4.4H^2O$. Le sel ammoniacal n'a pu être préparé.

Azoture de praséodyme. — Il s'obtient, d'après Moissan, par l'action de l'ammoniac gazeux sur le carbure à 1200°, d'après Matignon ([466]), par combinaison directe de l'azote et du praséodyme métallique.

Azotate de praséodyme ([776]) $Pr(AzO^3).6H^2O^3$. — Ce sel forme de longues aiguilles déliquescentes.

Le sel double ammoniacal cristallise avec 4 molécules d'eau et forme de grands cristaux déliquescents de poids spécifique 2,155.

Ce sel ([90]) est moins soluble que le sel correspondant de néodyme et plus soluble que le sel correspondant de lanthane. Ces trois sels sont isomorphes.

Carbure de praséodyme PrC^2. — Il a été obtenu par Moissan ([775]) en réduisant l'oxyde de praséodyme par le charbon au four électrique. Sa densité est 5,10.

Il est irréductible au rouge par l'hydrogène. Le chlore, le brome et l'iode l'attaquent vivement. Il brûle dans l'oxygène vers 400°. Le soufre réagit à la température d'ébullition. A 1200°, l'azote fournit une réaction superficielle. L'action de l'eau produit de 67,50 à 68,51 d'acétylène, de 2,50 à 3,57 de carbures éthyléniques, de 30,00 à 28,12 de gaz forméniques. L'acide azotique monohydraté ne l'attaque pas, mais les acides étendus l'attaquent aisément (Moissan).

Carbonate de praséodyme $Pr^2(CO^3)^3.8H^2O$. — Il s'obtient, sous forme de petites écailles brillantes, en traitant, par l'acide carbonique, l'hydroxyde en suspension dans l'eau ou en précipitant le chlorure par un carbonate alcalin ([776]).

russe. **33**-759-1901. — ([785]) Dufet. B. Soc. Min. **24**-373-1902. — ([786]) Matignon. C. R. **134**-667-1902. — ([786a]) Baskerville et Holland. J. Am. Chem. Soc. **26**-71-1904. — ([792]) Brauner.

[G. URBAIN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

NÉODYME Nd = 145,6

Préparation. — Le néodyme métallique, souillé de magnésie, a été obtenu par Matignon (466) de la même manière que le praséodyme. Muthmann, Hofer et Weiss (501) ont préparé le néodyme métallique par électrolyse du chlorure fondu. La réaction est favorisée par addition de chlorure de baryum. La préparation du néodyme présente plus de difficultés que celle du cérium. Le néodyme métallique ressemble au cérium. Il est blanc d'argent et possède un brillant éclat métallique. Il est plus dur et plus difficilement fusible que le cérium. Il ne peut être fondu dans la porcelaine qui l'attaque avec formation de siliciures. Il décompose l'eau lentement à froid, plus vite à chaud. Les acides, même l'acide nitrique fumant, le dissolvent avec dégagement d'hydrogène. La potasse ne l'attaque pas.

On ne connaît qu'une série de sels de néodyme. Les sels de néodyme sont roses ou d'un rouge violacé.

Poids atomique. — Le poids atomique du néodyme a été déterminé par Auer (811) qui attribuait à cet élément le poids atomique du praséodyme et inversement. Brauner (792) a obtenu Nd = 145,65 et Jones (794) 145,60. La méthode employée est identique à celle employée pour le lanthane.

Hydrure de néodyme. — Le néodyme métallique absorbe l'hydrogène comme les autres terres rares (466).

Fluorure de néodyme. — Moissan (775) a mentionné l'existence d'un fluorure anhydre de néodyme blanc verdâtre et peu volatil. Il obtint ce composé en attaquant le carbure par le fluor.

Chlorures de néodyme. — Le chlorure anhydre de néodyme $NdCl^3$ a été obtenu par Matignon (457) comme le sel correspondant de praséodyme. Il a été obtenu également par Muthmann et Stutzel (473). C'est une masse cristalline rose, fusible et très avide d'eau. Moissan (775) l'a préparé en faisant réagir le chlore sur le carbure.

Le chlorure hydraté renferme 6 molécules d'eau, il diffère donc du chlorure hydraté de praséodyme par une molécule d'eau. Sa densité à 16° est 2,282.

Chauffé dans un courant de gaz chlorhydrique sec, il perd 5 molécules d'eau à 105° et devient anhydre à 160°.

Oxyde de néodyme Nd^2O^3. — L'oxyde de néodyme le plus pur a été obtenu par Demarçay (801). Il possède une coloration d'un bleu clair franc. D'après Auer (97), il est très soluble dans les acides.

Sulfure de néodyme Nd^2S^3. — Le sulfure de néodyme a été

Proc. Roy. Soc. 70-1898; Brauner. Proc. Chem. Soc. **17**-65-1901. — (794) Jones. Am. Chem. J. **20**-545-1898. — (801) Demarçay. C. R. **126**-1059-1898. — (814) Demarçay. C. R. **130**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

obtenu par Muthmann et Stutzel([475]) comme les sels correspondants de cérium, lanthane et praséodyme. Il est vert olive. Sa densité à 11° est de 5,179. Il est décomposé par l'eau. Moissan([466]) l'a obtenu par l'action de la vapeur de soufre sur le carbure.

Sulfate de néodyme. — Le sulfate de néodyme a été étudié par Muthmann et H. Röhlig([262]) qui ont obtenu l'hydrate à 8 molécules d'eau.

L'étude cristallographique de ce sel est due à Dufet([785]). Matignon([786]) a décrit un sulfate acide et un sulfate basique semblables aux sels analogues de praséodyme.

Baskerville et Holland ont décrit, en outre, le sulfate double $Nd^2(SO^4)^3$. G^2SO^4. $5H^2O$.

Azoture de néodyme. — L'existence de l'azoture de néodyme a été mentionnée par Moissan([466]), puis par Matignon([775]). Il s'obtient comme l'azoture de praséodyme.

Nitrates de néodyme. — Auer von Welsbach([90]) a préparé le nitrate double de néodyme et de sodium ainsi que celui d'ammonium, sels qui lui ont servi à séparer les deux composants de l'ancien didyme. Demarçay([810]) a préparé le nitrate double magnésien.

Carbure de néodyme NdC^2. — Moissan([457]) l'obtient comme le carbure de praséodyme dont il partage les propriétés chimiques. Il forme des lamelles hexagonales jaunes de densité 5,15. Les produits de décomposition, par l'eau, présentent une composition légèrement différente de ceux que donne le carbure de praséodyme. La proportion d'acétylène varie de 65,42 à 67,20, la proportion de carbures éthyléniques varie de 5,92 à 6,90, et celle de carbures forméniques de 26,85 à 28,66.

SAMARIUM Sm = 150

Formation. — Ce métal a été obtenu, souillé de magnésie, en réduisant l'oxyde par le magnésium([815]).

Comme le néodyme, le samarium ne donne qu'une série de sels. Les sels de samarium sont jaunes et se préparent comme ceux de didyme dont ils partagent les propriétés. Aucun sel de samarium, exempt d'europium, n'a vraisemblablement été préparé, sauf les composés obtenus par Demarçay([814]) et par Urbain et Lacombe.

Poids atomique. — Cleve([818]), Brauner([829]), Bettendorf([114]) ont trouvé des nombres qui diffèrent peu de 150. D'après Demarçay([814]), le samarium, exempt d'europium, a un poids atomique compris entre 148 et 147,2. D'après Urbain et Lacombe, le poids atomique du samarium, exempt de néodyme et d'europium, est égal à 150,54, ce qui se rapproche du chiffre de Cleve.

Hydrure de samarium. — Suivant Matignon([815]), le samarium métallique forme un hydrure par combinaison directe avec l'hydrogène.

1185-1900. — ([815]) Matignon. C. R. **131**-857-1900. — ([817]) Matignon. C. R. **134**-1508-

[G. URBAIN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Fluorure de samarium(818) $SmFl^3.H^2O$. — C'est un précipité gélatineux. Préparé anhydre par Moissan dans l'action du fluor sur le carbure.

Chlorures de samarium. — Le chlorure anhydre(817) $SmCl^3$ s'obtient en desséchant à 180° le chlorure hydraté dans le gaz chlorhydrique sec. C'est une poudre jaune clair fondant au-dessous de 1000°. Le chlorure hydraté(818) $SmCl^3,6H^2O$ forme de grands cristaux déliquescents de poids spécifique 2,585. Dans le gaz chlorhydrique, il perd $5H^2O$ à 110°.

L'oxychlorure SmOCl, de poids spécifique 7,017, s'obtient en calcinant l'oxyde dans un courant de chlore. Le chlorure de samarium forme des sels doubles avec le chlorure d'or et avec le chlorure platinique.

Bromures de samarium(818) $SmBr^3.6H^2O$. — Ce sel forme des prismes déliquescents de poids spécifique 2,971. Il donne un sel double avec le bromure d'or.

Oxyde de samarium. — D'après Demarçay(814) l'oxyde de samarium Sm^2O^3 pur est blanc avec des reflets un peu jaunes dans la masse. L'hydrogène ne modifie pas cette coloration. Son poids spécifique est 8,347. Il est très soluble dans les acides.

L'hydrate est un précipité gélatineux qui absorbe l'acide carbonique de l'air moins rapidement que le lanthane ou le didyme.

Cleve(818) a obtenu, par l'action de l'eau oxygénée sur l'hydrate, un peroxyde gélatineux qu'il considère comme répondant à la composition $Sm^4O^9.xH^2O$ ou $Sm^2O^3.H^2O^2.yH^2O$.

Iodate de samarium(818) $Sm(IO^3)^3.4H^2O$. — Ce sel a été préparé par Cleve. C'est un précipité gélatineux que forme l'acide iodique avec les sels de samarium. Il devient anhydre à 100°.

Periodate de samarium $Sm(IO^4)^3.4H^2O$. — C'est un précipité d'abord amorphe, puis cristallin. Son poids spécifique est 5,795.

Sulfure de samarium. — Moissan(825) a obtenu un sulfure par l'action des vapeurs de soufre sur le carbure à haute température, et aussi par l'action de l'hydrogène sulfuré.

Sulfite de samarium $Sm^2(SO^3)^3.3H^2O$. — C'est une poudre blanche, obtenue en dissolvant l'oxyde dans une solution d'acide sulfureux. Ce sel perd une molécule d'eau à 100°.

Sulfate de samarium. — Il s'obtient en concentrant au bain-marie la dissolution de l'azotate additionnée d'acide sulfurique. Il est moins soluble que le sulfate de didyme et a pour composition $Sm^2(SO^4)^3 8H^2O$. Son poids spécifique est 2,950. Ce sel, bien cristallisé, a été étudié par Dufet(826 et 725) au point de vue cristallographique. Il forme des sels doubles avec les sulfates alcalins.

Le sel de potasse $2Sm^2(SO^4)^3 9SO^4K^2.3H^2O$ est une poudre blanche

1902. — (818) Cleve. J. Chem. Soc. **43**-362-1885. — (825) Moissan. C. R. **131**-924-1900.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

peu soluble dans une solution saturée de sulfate de potasse. Le sel de soude $Sm^2(SO^4)^3.Na^2SO^4.2H^2O$ est cristallin, ainsi que le sel d'ammonium $Sm^2(SO^4)^3.(AzH^4)^2.SO^4.8H^2O$. La densité de ce dernier est 2,675 à l'état hydraté et 3,191 à l'état anhydre. Il perd 6 molécules d'eau à 110°.

Sélénite de samarium $Sm^2(SeO^3)^3.SeO^2.5H^2O$. — C'est un précipité volumineux qui se transforme en aiguilles microscopiques; on l'obtient par addition d'acide sélénieux à la solution de l'acétate. Il perd 3 molécules d'eau à 110°.

Séléniate de samarium $Sm^2(SeO^4)^3 8H^2$. — Ce sel ressemble au sulfate, mais il est plus soluble.

Azoture de samarium. — Matignon [813] a montré que le samarium se combinait directement à l'azote.

Nitrate de samarium $Sm(AzO^3)^3.6H^2O$. — Ce sel est déliquescent. D'après Demarçay [814], il forme de gros cristaux fondant à 78-79°.

Phosphates de samarium. — Le phosphate $SmPO^4$ a été obtenu en fondant l'oxyde de samarium avec le phosphate de soude. Son poids spécifique est 5,827. Le phosphate, à 2 molécules d'eau, est un précipité gélatineux. L'acide pyrophosphorique donne le pyrophosphate cristallin $2SmHP^2O^7.7H^2O$. L'oxyde de samarium, fondu avec l'acide métaphosphorique, donne le métaphosphate acide $Sm^2O^3.5P^2O^5$. C'est une poudre cristalline, insoluble dans l'acide nitrique bouillant. Sa densité est 3,487.

Borate de samarium $SmBO^3$. — Ce sel se forme par fusion de l'oxyde avec le borax. Son poids spécifique est 6,048.

Carbure de samarium SmC^2. — Il a été obtenu par Moissan [825], au four électrique, en réduisant l'oxyde de samarium par le charbon. Il présente un aspect plus métallique que ceux de néodyme et de praséodyme. Sa densité est 5,86. Il est attaqué par les halogènes au-dessous de 400° et par le soufre à température plus élevée. En se décomposant par l'eau, il produit de 70,1 à 71,2 d'acétylène, de 7,6 à 8,1 de carbures éthyléniques, de 22,3 à 20,7 d'hydrogène et de gaz forméniques. Cette réaction le rapproche plus du carbure d'yttrium que des carbures du groupe cérique (Moissan).

Carbonates de samarium. — Le carbonate $Sm^2(CO^3)^3.3H^2O$ se prépare par l'action de l'acide carbonique sur l'hydrate en suspension dans l'eau. Il est formé d'aiguilles perdant, à 100°, une molécule d'eau. Avec les carbonates alcalins, il forme les sels doubles suivants :

$$Sm^2(CO^3)^3.K^2CO^3.6H^2O \qquad Sm^2(CO^3)^3.Na^2CO^3.8H^2O$$
$$Sm^2(CO^3)^3.(AzH^4)^2CO^3.4H^2O.$$

Sulfocyanure de samarium $Sm(CAzS)^3.6H^2O$. — C'est un sel qui forme des aiguilles déliquescentes.

— [825] Moissan, Ann. Ch. Ph. (7)-**22**-110-1901. — [826] Fock, Z. Kryst. **32**-250-1900.

[G. URBAIN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

GADOLINIUM Gd = 156

Les sels de gadolinium sont incolores. Il n'existe qu'une série de composés de gadolinium. Tous ont été décrits par Benedicks ([852]).

Poids atomique. — Le poids atomique du gadolinium est, d'après Demarçay ([853]), plutôt plus faible que 155. Il a été déterminé successivement par Marignac ([854]), Lecoq de Boisbaudran ([855]), Bettendorf ([856]) et Benedicks ([852]). Les nombres obtenus varient de 155 à 157,19.

Chlorure de gadolinium $GdCl^3.6H^2O$. — Il forme de gros cristaux tabulaires quadratiques de poids spécifique 2,420. Il donne des sels doubles avec le chlorure d'or et avec le chlorure de platine.

Bromure de gadolinium $GdBr^3 6H^2O$. — Ce sel forme de petites tables rhombiques de densité 2,844.

Oxyde de gadolinium Gd^2O^3. — C'est une poudre blanche un peu hygroscopique, absorbant l'acide carbonique de l'air et aisément soluble dans les acides. Son poids spécifique est 7,405 à 16°.

L'hydrate gélatineux absorbe rapidement l'acide carbonique.

Sulfates de gadolinium $Gd^2(SO^4)^3.8H^2O$. — Il forme des cristaux monocliniques isomorphes avec le sel correspondant d'yttrium. Il possède un maximum de solubilité entre 9°,5 et 10°,6. Son poids spécifique est 3,007. Le poids spécifique du sel anhydre est 4,159.

Le sulfate double potassique $Gd^2(SO^4)^3.K^2SO^4.2H^2O$ de densité 3,505 est peu soluble dans les solutions saturées de sulfate de potasse.

Sélénite de gadolinium $Gd^2(SeO^3)^3.SeO^2.7H^2O$. — Le sélénite est un précipité d'abord amorphe, puis cristallin.

Séléniates de gadolinium $Gd^2(SeO^4)^3$. — Le sel anhydre a, comme densité 4,175. Par évaporation spontanée, la dissolution donne un hydrate renfermant 10 molécules d'eau. Ce sel rapidement efflorescent a comme densité 3,048.

Au bain-marie, la dissolution laisse déposer un hydrate à 8 molécules d'eau en cristaux nacrés de densité 3,509. Il existe un sel double potassique microcristallin $Gd^2(SeO^4)^3.3K^2SeO^4.4H^2O$.

Nitrates de gadolinium $Gd(AzO^3)^3.6,5H^2O$. — Il forme de larges cristaux tricliniques par évaporation spontanée de la solution aqueuse. Leur densité est 2,552.

Par cristallisation dans l'acide nitrique, il se produit un hydrate à 5 molécules d'eau. Sa densité est 2,406.

Le sel ammoniacal $Gd(AzO^3)^3.2AzH^4.AzO^3.nH^2O$ est très déliquescent.

YTTRIUM Y = 89

Préparation. — L'yttrium se prépare par l'électrolyse du chlorure

— ([852]) Benedicks. Z. anorg. Chem. **22**-393-1899. — ([853]) Demarçay. C. R. **131**-345-1900. — ([854]) Marignac. C. R. **90**-899-1880. — ([855]) Lecoq de Boisbaudran. C. R. **111**-409-1890. — ([856]) Bettendorf. An. Chem. Pharm. Lieb. **270**-376-1892. — ([858]) Cleve et Hoglund.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

fondu ou par l'action du sodium sur le chlorure[858]. Il se forme par réduction de l'oxyde avec le magnésium[859]. C'est une poudre grise qui décompose l'eau.

L'yttrium ne donne qu'une série de sels. Ils sont incolores. Bien qu'un très grand nombre de composés de l'yttrium aient été décrits, il y en a très peu qui aient été préparés avec de l'yttria pure.

Poids atomique. — Cleve[847] a obtenu le nombre 88,9 et Jones[807] 88,94, mais l'yttria de ce dernier renfermait 0,5 pour 100 des autres terres. Urbain a obtenu 88,6 et Muthmann 88,97.

Hydrure d'yttrium. — L'yttrium métallique se combine directement à l'azote d'après Winckler[859].

Fluorure d'yttrium. — Moissan[843] a obtenu un fluorure anhydre par l'action du fluor sur le carbure. Cleve[847] l'obtient à l'état de précipité gélatineux en précipitant la solution du nitrate par l'acide fluorhydrique. Il paraît conserver une molécule d'eau à 100° et devient anhydre à 120°.

Chlorures d'yttrium. — Le chlorure anhydre YCl^3 s'obtient par calcination du chlorure hydraté avec le chlorhydrate d'ammoniaque. Duboin[841] fait simultanément réagir, sur l'oxyde, un mélange de chlore et d'oxyde de carbone. Matignon[842] chauffe le chlorure hydraté dans un courant de gaz chlorhydrique à 170-180°. Moissan[843] chauffe le carbure dans le chlore. Masse cristalline aisément fusible et très avide d'eau. Il se sublime à très haute température dans un fort courant gazeux.

L'hydrate $YCl^3.6H^2O$ forme des prismes déliquescents. Il fond vers 160° et perd 5 molécules d'eau à 110° (Matignon).

Le chlore réagit sur l'oxyde pour donner l'oxychlorure YOCl. Le chlorure d'yttrium forme des sels doubles avec les chlorures de mercure, d'or et de platine.

Bromure d'yttrium $YBr^3.9H^2O$. — Il forme des aiguilles déliquescentes. Moissan[844] a obtenu un bromure anhydre en chauffant le carbure dans le brome. Duboin[841] fait réagir le brome et l'oxyde de carbone sur l'oxyde.

Iodure d'yttrium. — Il forme des aiguilles minces très déliquescentes qui brunissent à l'air.

Oxyde d'yttrium. — C'est une poudre blanche; son poids spécifique est 5,028 d'après Cleve[847], 4,85 d'après Muthmann et Böhm[291]. Sa chaleur spécifique est 0,1026 (Nilson et Petterson)[545].

Duboin[851] l'a obtenu cristallisé sous forme de trapézoèdres inactifs en lumière polarisée en le fondant avec le chlorure de calcium. Fondu avec le borax, il donne des prismes microscopiques difficilement attaquables par les acides.

B. Soc. Ch. (2)-**18**-193-1872; Humpidge et Burney. J. Chem. Soc. **35**-111-1879. — [859] Winckler. Ber. Chem. Gesell. **23**-772-1890. — [841] Duboin. C. R. **107**-245-1888. — [842] Matignon. C. R. **134**-1508-1902. — [843] Moissan et Etard. C. R. **122**-573-1896. — [844] Moissan et Etard (845). — [847] Cleve. B. Soc. Ch. (2)-**21**-544-1874. — [851] Duboin. C. R.

[G. URBAIN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

C'est une base forte qui décompose les sels ammoniacaux et qui se dissout aisément dans les acides.

L'hydrate est un précipité gélatineux $Y(OH)^3$ qui absorbe aisément l'acide carbonique. Par l'action de l'eau oxygénée sur l'hydrate, Cleve [852] a obtenu un peroxyde gélatineux et instable qu'il considère comme $Y^4O^9.xH^2O$ ou $Y^2O^3.3H^2O^2.yH^2O$.

Chlorate d'yttrium $Y(ClO^3)^3.9H^2O$. — C'est un sel déliquescent (Cleve et Hoglund).

Perchlorate d'yttrium $Y(ClO^4)^3.9H^2O$. — Il forme des aiguilles minces très hygroscopiques (Cleve et Hoglund).

Bromate d'yttrium $Y(BrO^3)^3.9A^2O$. — Ce sel forme de fines aiguilles aisément solubles.

Iodate d'yttrium $Y(IO^3)^3.3H^2O$. — C'est un précipité pulvérulent que donne l'acide iodique avec les sels d'yttrium.

Periodates d'yttrium. — L'acide periodique donne, avec l'acétate d'yttrium, deux periodates. Le premier $Y^2O^3.I^2O^7.8H^2O$ se dépose sous forme microcristalline après que l'acide periodique, en excès, a dissous le précipité amorphe $3.Y^2O^3.I^2O^7.6H^2O$ qui se produit d'abord.

Sulfures d'yttrium Y^2S^3. — Cleve [848] l'obtient en faisant réagir le gaz sulfhydrique sur l'oxyde. Il est décomposé par l'eau. Il se forme par l'action du soufre sur le carbure.

Duboin [841] a obtenu le composé $Y^2S^3.Na^2S$, en fondant l'oxyde avec le chlorure de sodium dans un courant d'hydrogène sulfuré à 1000°. Il forme des microcristaux hexagonaux verdâtres et s'enflamme au rouge.

Sulfite d'yttrium $Y^2(SO^3)^3.3H^2O$. — Il se prépare en dissolvant l'hydrate dans une solution d'acide sulfureux. C'est une poudre amorphe qui, à chaud, devient cristalline.

Dithionate d'yttrium $Y^2(S^2O^6)^3.18H^2O$. — C'est un sel déliquescent qui forme des masses radiées.

Sulfates d'yttrium. — C'est une poudre blanche de densité 2,52 d'après Cleve [847]. Sa chaleur spécifique est 0,1519. Il est très avide d'eau. L'hydrate, à 8 molécules d'eau, a seul été décrit. Il cristallise dans le système monoclinique.

L'ammoniaque précipite de ses dissolutions un sulfate basique de composition. $2Y^2O^3.SO^3.10H^2O$.

Les sulfates doubles alcalins sont solubles dans l'eau, les suivants ont été décrits :

$$Y^2(SO^4)^3.4K^2SO^4;\ Y^2(SO^4)^3.3K^2SO^4;\ Y^2(SO^4)^3.Na^2SO^4.2H^2O$$
$$Y^2(SO^4)^3.2(AzH^4)^2.SO^4.9H^2O.$$

Séléniure d'yttrium. — D'après Moissan et Étard [260], le carbure d'yttrium brûle dans la vapeur de sélénium et donne un séléniure.

107-99-1888. — [852] Cleve. B. Soc. Ch. (2)-**43**-53-1885. — [857] Moissan et Étard. B. Soc.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Sélénites d'yttrium. — Le sel neutre $Y^2(SeO^3)^3.12H^2O$ s'obtient par décomposition avec le sélénite de sodium. C'est un précipité amorphe.

Le sel acide $Y^2(SeO^3)^3.SeO^2.5H^2O$ est peu soluble dans l'eau et forme une poudre microcristalline qui perd 4 molécules d'eau à 110°.

Séléniates d'yttrium $Y^2(SeO^4)^3$ 8 et 9 H^2O. — L'hydrate, à 8 molécules d'eau, forme des cristaux volumineux appartenant au système rhomboïdal oblique. Sa densité est 2,895 (860). L'hydrate, à 9 molécules d'eau, appartient au système rhomboïdal droit. Sa densité est 2,78 (Topsoë). Il perd 3 molécules d'eau à 100° et 4 à 120°.

Les séléniates doubles alcalins sont solubles dans l'eau.

Le sel de potassium $Y^2(SeO^4)^3.K^2SeO^4.6H^2O$ perd 5 molécules d'eau à 185°. Le sel d'ammonium $Y^2(SeO^4)^3(AzH^4)^2SeO^3.6H^2O$ perd 2 molécules d'eau à 100° et deux autres à 150°.

Nitrate d'yttrium $Y(AzO^3)^3.6H^2O$. — Il forme de grands cristaux déliquescents qui perdent 3 molécules d'eau à 100°. Il fond et se décompose ensuite. En reprenant par l'eau la masse vitreuse, on obtient un précipité gélatineux insoluble dans l'eau et ayant d'après Bahr et Bunsen (127) la composition : $Y(AzO^3)^3.Y(OH)^3.3H^2O$.

Phosphates d'yttrium YPO^4. — Le phosphate précipité $YPO^4.2H^2O$ donne, par fusion avec le chlorure anhydre, des cristaux de composition YPO^4 qui reproduisent le xénotime naturel (862).

Johnson (643) a obtenu le pyrophosphate $2Y^2O^3.3P^2O^5$ en fondant l'acide phosphorique PO^4H^3 avec le sulfate d'yttria. Ce sel forme des tables microscopiques de densité 3,059.

L'acide pyrophosphorique dissout l'hydrate d'yttria et donne des agrégats du sel $Y^2(H^2P^2O^7)\,7H^2O$ qui perd 6 molécules d'eau sur l'acide sulfurique.

D'après Wallroth (637), le sel de phosphore, fondu avec l'yttria, donne le composé $YNaP^2O^7$.

Le métaphosphate $Y(PO^3)^3$ est une poudre cristalline insoluble dans l'eau et les acides.

Carbure d'yttrium YC^2. — Petterson (480) l'a obtenu en réduisant l'oxyde par le charbon, au four électrique. Moissan et Étard (857) l'ont préparé en culots formés de cristaux jaunes microscopiques. Sa densité est 4,15 à 18°. Il est attaqué par le fluor, le chlore, le brome et l'iode. Il brûle dans l'oxygène et dans les vapeurs de soufre et de sélénium. Les acides concentrés l'attaquent difficilement. L'eau le décompose en provoquant un dégagement gazeux renfermant de 71,7 à 71,8 d'acétylène, de 17 à 18,8 de méthane, de 4,8 à 4,45 d'éthylène, de 4,5 à 4,95 d'hydrogène.

Carbonate d'yttrium $Y^2(CO^3)^3.3H^2O$. — Il s'obtient en traitant par l'acide carbonique l'hydrate en suspension dans l'eau. Il est

Ch. (5)-**15**-1271-1896. — (862) Radominsky. C. R. **80**-504-1875. — (863) Dubois. C. R. **107**-

[G. URBAIN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

cristallin et insoluble dans l'eau. Les carbonates alcalins, employés en excès, donnent des carbonates doubles suivants :

$$Y^2(CO^3)^3.CO^3Na^2.4H^2O \text{ et } Y^2(CO^3)^3.(AzH^4)^2CO^3.2H^2O.$$

Sulfocyanate d'yttrium $Y(CAzS)^3.6H^2O$. — Ce sel se présente sous forme de prismes très solubles dans l'eau mais stables à l'air.

Silicate d'yttrium. — Dubois [865] a reproduit la gadolinite en fondant ensemble l'yttria, la silice et le chlorure de calcium.

ERBIUM Er = 166

Les sels d'erbium sont rares. Leurs propriétés les rapprochent des sels d'yttrium et d'ytterbium. Les composés de l'erbium, les plus purs qui aient été préparés, ont été obtenus et décrits par Cleve [868].

Poids atomique. — Cleve [838] a trouvé, comme moyenne de trois expériences, le chiffre 166.

Oxyde d'erbium Er^2O^3. — C'est une poudre d'un rose pur de densité 8,640. Sa chaleur spécifique est de 0,065 (Nilson et Petterson). Il ne s'hydrate pas et est moins aisément dissous par les acides que l'yttria.

L'eau oxygénée détermine avec les sels d'erbium et l'ammoniaque un précipité rose qui peut être Er^2O^5, xH^2O ou Er^4O^9 ou encore une combinaison d'eau oxygénée avec le sesquioxyde.

Sulfate d'erbium. — Le sulfate anhydre a comme densité 3,678 et comme chaleur spécifique 0,1040 (Nilson et Petterson).

L'hydrate $Er^2(SO^4)^3.8H^2O$ a pour densité 3,180 et comme chaleur spécifique 0,1808. Il donne des cristaux inaltérables à l'air et forme les sulfates doubles alcalins.

$$Er^2(SO^4)^3.K^2SO^4.4H^2O \text{ et } Er^2(SO^4)^3.(AzH^4)^2SO^4.8H^2O.$$

qui se dissolvent très aisément dans l'eau.

Nitrate d'erbium. — Le nitrate $Er(AzO^3)^3.5H^2O$ forme de grands cristaux rouges inaltérables.

YTTERBIUM Yb = 173

Les sels d'ytterbium sont incolores. Ils ont été récemment décrits avec soin par Astrid Cleve [870].

Poids atomique. — Le poids atomique de l'ytterbium a été déterminé par Marignac [872] et par Nilson [873]. Ce dernier a obtenu le chiffre 173,01.

Chlorure d'ytterbium $YbCl^3.6H^2O$. — Il se précipite lorsque l'on sature de gaz chlorhydrique sa dissolution. Il est déliquescent. Il se décompose lentement à 100° et perd du chlore quand on le chauffe à température plus élevée. Son poids spécifique est de 2,282 d'après Matignon [842]. Dans l'acide chlorhydrique gazeux il peut être obtenu anhydre. Il forme des sels doubles avec les chlorures d'or et de platine. L'oxychlorure

99-1888. — [867] Jones. Am. Chem. J. **17**-154-1895. — [868] Cleve. C. R. **91**-581-1880. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

est hygroscopique. Le sel d'Astrid Cleve diffère peu de la composition YbOCl.

Bromure d'ytterbium $Yb.Br^5 8H^2O$. — Il se prépare comme le chlorure et est plus déliquescent encore. Il forme un sel double avec le bromure de platine.

Oxyde d'ytterbium Yb^2O^3. — C'est une poudre blanche de poids spécifique 9,175, de chaleur spécifique 0,0646. Il se dissout lentement dans les acides. L'hydrate est gélatineux.

Iodate d'ytterbium $Yb(IO^3)^3.6H^2O$. — C'est un précipité amorphe que donne l'acide iodique avec l'acétate. Il perd deux molécules d'eau à 100°.

Periodate d'ytterbium $Yb(IO^3).2H^2O$. — C'est un précipité que donne l'acide periodique avec l'acétate.

Sulfate d'ytterbium $Yb^3(SO^3)^3.9H^2O$. — Il se forme en traitant par le gaz sulfureux le carbonate en suspension dans l'eau. C'est un sel insoluble.

Dithionate d'ytterbium. — Il forme des cristaux radiés qui ne se conservent qu'en tubes scellés.

Sulfates d'ytterbium. — Le sulfate anhydre $Yb^2(SO^4)^3$ a comme densité 3,793 et comme chaleur spécifique 0,1039. Il est très soluble dans l'eau froide, qui à 0° en dissout 44,2 parties pour 100. Le sulfate, à 8 molécules d'eau, est analogue au sel d'yttrium. Sa densité est 3,286 et sa chaleur spécifique 0,1788.

Sélénite d'ytterbium $Yb^2(SeO^3)^3SeO^2.5H^2O$. — C'est un précipité cristallin que donne le sélénite de sodium avec le sulfate.

Séléniates d'ytterbium $Yb(SeO^4)^3.15$ et $8H^2O$. — L'hydrate, à 15 molécules d'eau, forme des petites écailles qui perdent leur eau à 110°. Le sel, à 8 molécules d'eau, forme de grandes tables hexagonales qui s'effleurissent vivement à l'air.

Nitrate d'ytterbium $Yb(AzO^3)^3 3H^2O$. — Ce nitrate forme de grands cristaux déliquescents. Par cristallisation dans l'acide nitrique concentré, on obtient un hydrate à 4 molécules d'eau en prismes déliquescents de densité 2,682.

Phosphates d'ytterbium. — Le phosphate acide de sodium donne, avec le nitrate, un précipité gélatineux qui retient 2 molécules d'eau à 100°. Le sulfate anhydre, fondu dans l'acide métaphosphorique, donne les métaphosphates $Yb.(PO^3)^3$ et $Yb^2O^3.2P^2O^5.5H^2O$. Par la fusion du sel de phosphore avec l'oxyde, Wallroth a obtenu le sel $YbNaP^7O^7$ en prismes rhombiques.

Vanadates d'ytterbium. — Le vanadate d'ammoniaque donne, avec le nitrate d'ytterbium, un précipité de composition $3Yb^2O^3.5Va^2O^5$,

(870) Astrid Cleve. Z. anorg. Chem. **32**-129-1902. — (872) Marignac. C. R. **87**-578-1878. —

[G. URBAIN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

$5H^2O$. Les eaux mères abandonnent des croûtes brunes de formule $Yb^2O^5.15Va^2O^5$.

Borate d'ytterbium. — Par fusion de l'ytterbine avec l'acide borique, on obtient une poudre cristalline de formule $YbBoO^5$.

Carbonates d'ytterbium. — Le carbonate d'ammoniaque donne, avec le nitrate d'ytterbium, un précipité gélatineux $Yb^2(Co^5)^3.4H^2O$ de densité 5,67.

L'hydrate, en suspension dans l'eau, donne un sel basique $YbOHCo^5H^2O$. Il perd la moitié de son eau à 100°.

SCANDIUM Sc = 44.1

Cet élément a été découvert par Nilson en 1879, et Cleve a démontré qu'il devait occuper la place de l'ekabore dans la classification de Mendeleeff. Les sels de scandium sont incolores. On ne connaît qu'un état d'oxydation du scandium.

Poids atomique. — Cleve ([875]) a obtenu le nombre 45 et Nilson le chiffre 44,02 ([874]).

Chlorure de scandium. — Il forme des aiguilles radiées peu déliquescentes. Il se décompose en donnant un sel basique (Cleve).

Oxyde de scandium. — C'est une poudre blanche de densité 3,864, et de chaleur spécifique 0,1550 (Nilson et Petterson). Il est lentement attaqué par les acides. Son hydrate est léger et volumineux.

Sulfate de scandium. — Il forme une poudre blanche. Sa densité est 2,579, sa chaleur spécifique 0,1659. Il se dissout aisément dans l'eau. De la solution sirupeuse, le sel hydraté $Sc^2(SO^4)^3 6H^2O$ cristallise en écailles minces. Cet hydrate perd 4 molécules d'eau à 100°. Il forme, avec les sulfates alcalins, des sels doubles qui présentent quelque analogie avec les sels correspondants du groupe cérique. Le sel potassique $Sc^2(So^4)^3.3K^2So^4$ est insoluble dans une solution saturée de sulfate de potasse et forme des aiguilles minces (Nilson). Le sel de sodium

$$3Na^2(SO^4).Sc^2(SO^4)^3.12H^2O$$

est une poudre microcristalline. Le sel d'ammonium $Sc^2(SO^4)^3.(AzH^4)^2SO^4$ ressemble au précédent (Cleve).

Sélénites de scandium. — Le sélénite de sodium précipite dans la solution du sulfate de scandium un sel amorphe $Sc^2(ScO^3)^3.H^2O$.

Le sel neutre de Nilson ([874]), additionné d'acide sélénieux, donne le sel $Sc^2(ScO^3)^3SeO^2.3H^2O$, dont l'existence a été mise en doute par Cleve ([875]).

Nitrate de scandium. — Il forme des prismes radiés déliquescents qui se décomposent aisément pour donner un sel basique insoluble.

G. URBAIN,
Docteur ès sciences.

([873]) NILSON, Sv. Vet. Akad. Forh. 3-1880. — ([874]) NILSON. C. R. **91**-118-1880; Sv. Vet. Akad. Forh. 47-1879 — ([875]) CLEVE, B. Soc. Ch. (2)-**31**-486-1879.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

THORIUM Th = 252,5

État naturel. — La thorine est un oxyde tellement stable que jamais le thorium libre ne se trouve à l'état natif. Comme premier état, tant au point de vue géologique qu'historique, on le rencontre sous forme d'orangite ou silicate de thorium hydraté $Th(SiO^3)^2, 2H^2O$ (1) en cristaux citrins transparents, rappelant la blende de Santander. Ces échantillons sont devenus assez rares. La thorite, autre minerai de premier ordre, bien que rare aussi, n'est que de l'orangite brune, opaque et bien plus chargée d'oxydes étrangers tels que ceux de Ce, La, Nd, Yt, Er, etc., avec les dérivés communs de Fe, Pb, Cu, Sn, Tg, Mn, etc. Cette thorite de Berzélius et d'Esmarck (2) est attaquée par l'acide chlorhydrique concentré et atteint des richesses de 40 pour 100 en thorine. On a trouvé de la thorine dans quelques autres minerais de moindre importance, tels que la samarskite, l'euxenite, l'æschinite, l'allanite, le pyrochlore, et autres silicates où elle n'entre que pour une quantité infime accompagnée des terres rares (3). De même on la rencontre dans la gadolinite (4), selon Bahr.

L'orangite et la thorite, recherchées vers 1880, et d'utilisation purement scientifique, valaient à cette époque mille francs le kilogramme. Lors de l'apparition de l'éclairage par incandescence, ces minéraux très rares furent seuls en cause. En 1895 (5) le nitrate de thorium commercial existait déjà et valait 2250 francs le kg. En 1898 se produisait une chute rapide, le nitrate passait à 450 francs pour baisser encore jusqu'à 50 francs en 1903. Un minerai thorifère plus abondant venait d'être traité. Il semble que tout besoin de la civilisation fasse surgir des gisements miniers, ou du moins, amène la science à extraire, avec profit, les moindres parcelles de matière diffusées sur la terre.

La monazite en masses, de l'Oural ou de Suède, contient d'après Chydenius (6) de la thorine. Il considère cette monazite comme un phosphate de la forme $(PO^4)^2(R^{IV})^3$. R = (CeLaNdPr..... YtEr..... Ca.....).

De nouvelles analyses de Blomstrand (7-8) font écrire à cet auteur, pour une monazite de l'Oural cristalline et clivable, une formule compliquée du type $100[3RO, P^2O^5] + 13[2ROSiO^2] + 12H^2O$.

En introduisant la valeur de R, il viendrait pour exprimer l'analyse de l'échantillon considéré :

$20[CeLaNd..... YtEr.....]^3(PO^4)^2 + 2[ThSiO^4] + 0,6[R^2SiO^4] + 2,4H^2O$.

Ces formules n'ont pas de sens moléculaire, il vaut mieux leur préférer

(1) Bergmann. An. Ph. Ch. Pogg. **82**-561-1851. — (2) Berzélius. Traité de chimie. Édit. franç. 1826. — (3) Bahr. An. Chem. Pharm. Lieb. **132**-227-1864. — (4) Bahr. An. Ph. Chem. Pogg. **119**-572-1863. — (5) Chemist and Druggist, 25 février 1899. — (6) Chydenius. B. Soc. Ch. (6)-455-1865. — (7) Blomstrand. J. Chem. Soc. **58**-111-1890. — (8) Blomstrand. J. prakt. Chem. (2)-

[ÉTARD.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

des analyses à mesure qu'elles se perfectionneront, chercher dans les dosages le fluor et voir si les monazites ne sont pas des apatites à terres rares comme le semble indiquer leur mode de gisement. Déjà Blomstrand ([9-10]) mentionne une monazite (variété Kararfeite) dans laquelle Radominsky a trouvé 4,55 pour 100 de fluor.

Comme la thorite, ces espèces minérales sont trop rares pour être l'objet d'une exploitation. Peu avant la chute de prix du nitrate de thorium, des explorateurs entreprenants s'étaient avisés de rechercher le thorium dans des « sables monazités » de l'Amérique du Nord et du Brésil, qui passaient pour n'en pas contenir. Naturellement, les initiateurs de ces recherches, devenues très fructueuses, se sont gardés de nous laisser une bibliographie ou de prendre des brevets très détaillés. Il en est ainsi dans toute l'histoire pratique du thorium dans laquelle il ne faut pas attendre de nombreuses citations précises.

Du reste, ces études comprennent trois périodes distinctes : 1° découverte de Berzélius ; 2° recherches de Nilson ; 3° phase industrielle.

Le thorium appartient aux formations primitives du globe. On trouve la thorite dans les accidents accessoires des plissements hercyniens et calédoniens du nord de l'Europe. On ne le rencontre jamais en filons ni en amas compacts ; il se présente en mouches dans les roches dures plus ou moins altérées.

La monazite n'est pas davantage sédimentaire, elle est mise à nu par l'érosion des roches anciennes du Canada, de l'Alhegahni et du Brésil. Ces roches sont réduites en sable par le temps et les agents atmosphériques, le sable est entraîné par les torrents jusqu'à la mer, et la monazite, très dense (4,5 à 5,0), reste dans les accidents de terrain comme l'or dans les placers. Par cette érosion et ces lavages naturels, les *sables monazités* ([7]) sont mis à nu en telles quantités qu'ils peuvent alimenter l'industrie de l'incandescence malgré leur faible teneur en thorine.

Cette origine, malgré des lavages subséquents, ne peut donner de la monazite pure et les « sables monazités » contiennent tous les éléments fréquents dans les roches éruptives. Ce sont : le quartz, le grenat, le zircon, le rutile, le corindon, le fer magnétique et titané, les silicates des terres rares et sans doute ont passé inaperçus la cassitérite, l'or, l'apatite et le wolfram.

L'analyse des terres rares est tellement difficile et, en leur présence, toute séparation devient si vague qu'il ne faut pas se fier trop exactement aux chiffres des auteurs les plus consciencieux. Cependant, il convient de se faire une idée pratique de ce que contiennent les « sables monazités » ([11]). Les chiffres, classés par localités, donnent, pour les teneurs centésimales en thorine des sables monazités, ce qui suit :

Québec	1,10	Minas Geraës (Brésil)	2,40
Conecticut	1,40	Rio Chico »	4,80
Carolina N. et S.	0,25 — 0,80	Villa Bella »	5,50
Bahia (Brésil)	1,20	Goyaz »	7,60

41-266-1890. — ([9]) Blomstrand. J. Chem. Soc. 60-1168-1891. — ([10]) Blomstrand. Z. Krist. 19-109-1891. — ([11]) Revue de Chim. Ind. 7-572. — ([12]) Genth. Am. J. Sc. 38-198 ; J. Chem.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Les analyses de monazites et de sables monazités sont très nombreuses, mais les plus anciennes sont particulièrement douteuses et il faut se borner aux travaux récents.

I. Villeneuve Mica Mine, Québec (Canada), A. Genth([12]).

II. Luhr (Suède) Blomstrand (*loc. cit.*) et([13]).

III. IV. V. Sables jaunes de la Caroline N. C. Glasser([14]).

VI. VII. VIII. Monazite de l'Oural Blomstrand([13]).

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
ThO^2	12,6	10,39	1,43	2,32	1,19	5,55	17,82	16,64
$ZrO^2 — Yt^2O^3 — GlO$	4,76	2,54	15,20	1,52	2,68	17,8	»	»
(Ce La.....) O	51,21	56,05	40,86	63,80	59,00	»	»	»
Ta^2O^5	»	»	0,66	»	6,39	»	»	»
TiO^2	»	»	4,67	0,61	1,40	»	»	»
SiO^2	0,90	2,16	6,40	3,20	1,45	1,57	2,90	9,67
P^2O^5	26,8	26,59	18,38	28,16	26,05	27,32	25,09	19,15
$(Al^2Fe^2)O^3$	»	»	9,40	»	0,15	»	»	»
MnO	»	»	»	»	0,65	»	»	»
CaO MgO	1,60	0,88	1,20	»	»	»	»	»
SnO^2	»	»	»	»	»	0,95	0,45	0,40
Ce^2O^3	»	»	»	»	»	31,51	35,90	22,88
La^2O^3	»	»	»	»	»	31,86	17,60	14,69
Yt^2O^3	»	»	»	»	»	0,52	0,45	1,71

I. D = 5,25. Brun rouge (Canada).
II. D = 5,15. Jaune brun compact (Suède).
VI. D = 5,01. Brunâtre clivable (Oural).
VII. D = 5,26. Jaune brun brillant (Oural).
VIII. D = 4,87. Gris brun (Oural).

Après ces exemples, on peut consulter les relevés analytiques très étendus de J. Schilling([16]) relatifs aux compositions et aux localités.

Historique. — Berzélius, en 1815, voulut connaître la nature de quelques minéraux de Finbö près Fahlun. Ces matériaux, désignés alors sous le nom générique de fossiles, étaient l'orthite, l'yttrocérite, un certain fluate neutre et un deutofluate neutre de cérium, contenant 50 pour 100 de thorine(?). Par fluates, il faut entendre phosphates, il s'agissait sans doute de monazites. Cette étude, faite en partie au laboratoire de Gahn à Fahlun avec le concours de Wallmann et d'Eggertz([17-18]), donne en 1817 l'origine de la question. Ces savants nommaient alors entre eux *thoria* la terre qu'ils croyaient pure en l'honneur de Thor, dieu scandinave mythique. Cleve([19]), compatriote de Berzélius et spécialiste en matière de terres rares, pense qu'en 1817 les chimistes de Fahlun

Soc. **58**-457-1890. — ([13]) Blomstrand. J. Prakt. Ch. (2)-**41**. — ([14]) Glasser. Chem. Zeit. **20**-612-1896. — ([15]) Blomstrand. J. Chem. Soc. **58**-571-1890. — ([16]) Schilling. Z. angew. Chem. **15**-869-1902 : *ibid.* **15**-869-1902. — ([17]) Wallmann. Afhand. Fisik och kemi **5**. — ([18]) Eggertz. An. Ch. Ph. **5**-5-1847. — ([19]) Cleve. Dictionnaire de Würtz. mot Thorium. — ([20]) Berzélius.

[ÉTARD.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

n'avaient en mains que du phosphate d'Yttria. Il faut ajouter ici qu'un tel phosphate ne pouvait être que très impur. En 1826 Berzélius ([20-21]) relate que le pasteur Esmarck trouva de la thorite à l'île de Lövön près Brevig (Norvège) et, plus assuré de ses méthodes, il trouve 57 pour 100 de thorine combinée aux oxydes de Si, Ca, Mg, Pb, Mn et aux terres rares. En même temps, le célèbre chimiste dresse un tableau comparatif des propriétés de la thorine et de la zircone et signale l'insolubilité remarquable de l'oxalate de thorium destinée à jouer un rôle pratique.

Dès ce moment, l'histoire scientifique du thorium est ouverte. Bergmann ([22-25]), en 1851, crut trouver un nouvel élément : le danorium. Mais Damour, Berlin et Bergmann lui-même ([24-25]) l'identifient au thorium. Nouvelle confusion en 1863 alors que Bahr ([26]) pense découvrir le wasium, mais bientôt il découvre une propriété précieuse : la solubilité de l'oxalate de thorium dans l'oxalate d'ammonium à l'état de sel double

$$Th(C^2O^4)^2\,2(AzH^4)^2C^2O^4 + 7H^2O\ ([27])$$

Préparation. — Le thorium métallique, comme la plupart des éléments difficilement réductibles, fut d'abord obtenu par la réduction des composés halogènes de thorium au moyen du sodium. Le métal ainsi obtenu par Berzélius, Chydénius ([29-30]), Bergmann ([31]) était une poudre grise dont l'analyse n'a pas été donnée. Nilson ([32]), avec plus de soins, essaya de réduire le fluorure de thorium anhydre par le sodium dans un appareil en fer et parvint à isoler une poudre véritablement métallique et microcristalline. Dès les premiers travaux de Moissan, il devint évident que tous les oxydes, réputés irréductibles, pouvaient, dans un four électrique, passer à l'état métallique.

En 1895, Troost ([33]) réduisit la thorine mélangée de charbon dans l'arc électrique. La matière obtenue était une fonte contenant 90,5 de thorium et 9,5 de carbone. Moissan et Étard ([34-35]) avec une thorine pure ont obtenu le carbure cristallisé ThC^2 et des fontes ne renfermant plus que 7 pour 100 de carbone. Ces fontes très dures et de densité 9,47 peuvent être préparées par kilogrammes. Plus pures que les anciennes poudres grises, elles ont pour la première fois une composition connue et sont prêtes pour un affinage qui n'a pas encore été réalisé.

Propriétés physiques. — Dans l'état actuel, avant que le métal affiné n'ait été produit, il n'est pas possible de donner des propriétés physiques à un élément qui n'a été obtenu qu'à l'état de poudres ou de fontes. Admettons provisoirement avec Nilson ([36]) que la densité est de

Traité de chimie, édit. franç., 1826. — ([21]) Berzélius. An. Ph. Chem. Pogg. **16**-385-1829. — ([22]) Bergmann. An. Ph. Chem. Pogg. **82**-561-1851. — ([23]) Bergmann. An. Ch. Ph. (3)-**35**-255-1852. — ([24]) Damour. An. Ph. Chem. Pogg. **85**-555-1852. — ([25]) Berlin. An. Ch. Ph. (3)-**37**-68-1855. — ([26]) Bahr. An. Ph. Chem. Pogg. **119**-572-1863. — ([27]) Brauner. Proc. chem. Soc. 67-1898. — ([29]) Chydénius. Jahresb. 194-1863. — ([30]) Chydénius. An. Ph. Chem. Pogg. **119**-43-1863. — ([31]) Bergmann. An. Ch. Phys. Pogg. **82**-561-1814. — ([32]) Nilson. Ber. Chem. Gesell. **15**-2557-1882. — ([33]) Troost. C. R. **116**-1227-1893. — ([34]) Moissan et Étard. C. R. **122**-573-1896 et An. Ch. Ph. (7)-**12**-427-1897. — ([35]) Moissan. Le four électrique. 518-1897. — ([36]) Nilson. Ber. Chem. Gesell. **15**-2557-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

11,00 à 17° et que celle de la fonte est de 9,47. Le thorium est fusible au four électrique et plus fusible que le zirconium (Troost, *loc. cit.*).

Propriétés chimiques. — Moissan et Étard ont obtenu une fonte assez dure pour rayer le verre sans agir sur le quartz et prenant un beau poli sous l'action de la poudre de rubis. Le thorium plus ou moins carburé est inaltérable à l'air froid. Dans l'air au rouge ou dans l'oxygène, il brûle avec incandescence et un vif éclat. Le chlore, le brome et l'iode provoquent de même l'incandescence de ce métal (Nilson, Chydenius). Il se combine au rouge, à la vapeur de soufre (Moissan et Étard).

Le thorium se combine directement à l'hydrogène selon Winkler[37] ; Matignon et Delépine[38] ont établi la composition de l'hydrure. L'azote forme également une combinaison directe analysée par Matignon et Delépine[39].

Caractères analytiques. — La propriété analytique capitale du thorium dans ses composés est la formation d'un oxalate soluble dans l'oxalate d'ammonium concentré d'où il se sépare en saturant avec de l'acide azotique. Cet oxalate est particulièrement insoluble, mais jamais on ne l'obtient pur dans un premier traitement.

En général, l'analyse des composés thorifères demande beaucoup de temps et d'habitude afin que les résultats soient non pas très exacts, mais comparables.

Les composés du thorium, broyés très finement, peuvent être attaqués dans une capsule de platine par l'acide sulfurique concentré en excès. Il faut 12 heures de contact vers 250°. Les gangues restent à la reprise par l'eau et les sulfates solubles sont très complexes. L'hydrogène sulfuré, dont on sature la solution, précipite du jour au lendemain, Pb, Sn, Cu. La solution acide des sulfates, après ébullition, est en partie neutralisée par de la soude, puis on y ajoute de l'acide oxalique en excès. Il se dépose alors un mélange d'oxalates des terres rares CeLaNdPrYtEr.... avec tout le thorium ; les métaux communs FeMnCrCaMg... restent dans la liqueur acide. Les oxalates, lavés à l'eau distillée, peuvent être évalués en oxydes anhydres par un essai spécial de calcination. Ces oxalates sont mis en macération, vers 60°, avec une solution saturée d'oxalate d'ammonium qui dissout l'oxalate de thorium en n'entraînant que peu d'oxalates des autres terres. On épuise les oxalates insolubles par le sel ammoniacal aussi longtemps que la solution sursaturée d'acide azotique donne un trouble. Par refroidissement de la liqueur concentrée, les oxalates des terres rares se déposent en grande partie avec des cristaux d'oxalate d'ammonium.

L'acide azotique, sur la totalité des eaux d'épuisement, forme un précipité d'oxalate de thorium impur, bon à redissoudre, alors qu'il est encore frais, dans de l'oxalate saturé. Après trois tours, l'oxalate de tho-

1882. — [37] Winkler. Ber. Chem. Gesell. **24**-885-1891. — [38] Matignon et Delépine. C. R. **132**-56-1901. — [39] Matignon et Delépine. C. R. **132**-56-1901. — [40] Dennis et Kortright.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

rium est complètement soluble dans celui d'ammonium et pratiquement pur, bon à calciner et à peser.

La pureté d'un sel de thorium se démontre, outre la réaction des oxalates, par la parfaite blancheur de l'oxyde calciné, l'absence totale de bandes spectrales dans les solutions concentrées et mieux encore par la nullité de l'incandescence d'un manchon de thorine pure sur un bec Bunsen.

Cette analyse est sujette à de nombreuses causes d'erreur; la méthode qui vient d'être exposée en comporte, mais elle est en petit le procédé même d'extraction de la thorine. Comme on peut extraire quelques millièmes de masses importantes de monazite, on peut, à plus forte raison, en faire usage en y appliquant les soins que comporte l'analyse.

Dosage par l'acide azothydrique. — Cette méthode de Dennis et Kortright [40-41-43-44] est donnée comme spécifique du thorium. Malgré la difficulté de se procurer de l'acide azothydrique, elle serait précieuse si elle donnait un précipité très pur, ce qui a été contesté par Wyrouboff et Verneuil. Les autres méthodes analytiques proposées sont extrêmement nombreuses ainsi qu'il arrive pour tout sujet, n'ayant pas de solution commode et exacte. Des combinaisons de méthodes connues ont été proposées par Hintz et Weber [42-43], Glaser [46], Fresenius et Hintz [47], Wyrouboff et Verneuil [48], Drossbach, Bunte.

Poids atomique. — Berzelius, ayant obtenu la thorine, ne manqua pas d'établir, en 1829, le poids atomique [48-49] en dosant l'acide sulfurique et l'oxyde dans le sulfate anhydre. Les premiers essais donnèrent 238,04. Nouvelle tentative de Chydenius en 1861 [50] qui donne le nombre moyen 236,64.

Delafontaine [51] descend à Th = 232,11; Hermann [52], Th = 238,55; Cleve [53], en 1874, écrit $Th^{IV} = 233,80$. Nilson [54] publie en 1882 un tableau de deux séries comprenant 10 mesures et trouve que pour O = 16, Th = 232,40. On reconnaît à la lecture de ce mémoire que Nilson sait préparer la thorine pure.

Atomicité. — Dès le début le thorium a été considéré comme tétratomique par Berzélius qui, nous l'avons vu, l'a comparé avec le zirconium. Ce point a été établi de façon incontestable lors de la détermination de la densité de vapeur de $ThCl^4$ (voir *Chlorure*, p. 870).

Applications. — Par lui-même le thorium n'a pas d'emploi quant à présent, mais son oxyde, la thorine ThO^2 prit, en 1894, une importance

K. Swenka Akad 15-1829. — [41] Berzelius. Traité de chimie **3**-1824, — [42] Hintz et Weber. Kemisk underbökning of Thorjord. Helsingfors. Dissert. 1861. — [43] Dennis. J. am. chem. Soc. **16**-79; Z. anorg. Chem. 6-35. — [44] Dennis. J. am. chem. Soc. **18**-947-1896. — [45] Hintz et Weber. Z. anal. Chem. **36**-27-676. — [46] Glaser. J. am. chem. Soc. **18**-782. — [47] Fresenius et Hintz. Z. anal. Chem. **35**-525. — [48] Wyrouboff et Verneuil. C. R. **126**-540; **127**-412-1898. — [49] Berzélius. J. Gasbeleucht 581-1895. — [50] Chydenius. J. Gasbeleucht 422-1897. — [51] Delafontaine. Ar. Sc. ph. nat. (2)-**18**-343. — [52] Hermann. J. prakt. Chem. **93**-114-1864. — [53] Cleve. Bihang till Swenska Wet Akad.**2**-6-1874. — [54] Nilson. Ber. Chem.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

inattendue par l'apparition des manchons à incandescence connus sous le nom de becs Auer. Déjà Frankenstein, de Gratz, en 1849, avait essayé de coiffer la flamme incolore mais très chaude du bec Bunsen avec un capuchon de chaux devenant lumineux par incandescence. Ce principe de Frankenstein était grossièrement appliqué, peu éclairant et peu durable.

Les premiers manchons, fabriqués par la Société Auer, émettaient souvent une lumière verdâtre ou présentaient des variations d'éclat qui ont disparu. Ce sont les premiers tâtonnements inhérents à toute industrie nouvelle. Ils étaient dus à la difficulté, alors très grande, de préparer de la thorine pure.

Quoi qu'il en soit, le brevet d'Auer est du 4 novembre 1885. Il revendique alors les manchons imprégnés de sels de terres rares diverses qui ne pouvaient avoir un notable pouvoir éclairant. Dans un certificat d'addition du 22 avril 1886, il se réserve la propriété de l'oxyde de thorium, dont Bergmann, en 1852, avait déjà constaté l'éclat dans la flamme. La question, au point de vue de l'éclairage, ne peut trouver place dans un livre de chimie, elle est d'ailleurs trop complexe et a été étudiée par Truchot([56]) en 1899.

La comparaison des moyens d'éclairage est la suivante, selon Truchot :

		Pouvoir éclairant en bougies pour 1^{m3} par heure.	Consommation par bougie-heure.	Prix de 20 bougies-heure.
Gaz.	Bec papillon. . .	133	$7^{lit},5$	$0^{f},03$
	Manchon.	600	$1^{lit},67$	$0^{f},06$
	Manchon avec air comprimé. . . .	1,000	$1^{lit},00$	$0^{f},004$
Acétylène.		1,543	$0^{lit},65$	$0^{f},020$

Luminescence du thorium. — La thorine pure, en fibres croisées selon la forme d'un manchon, ne donne aucune lumière dans une flamme bleue de bec Bunsen. Si cette thorine contient un centième de cérine ou même d'autres impuretés, il se manifeste aussitôt un vif éclat. Ce fait constitue la luminescence. Bunte([57]) considère le mélange de thorine et de cérine comme une matière de contact qui hâte la combustion du gaz. Cependant rien de remarquable n'a été signalé dans la combustion libre ou avec manchons quant à la nature des gaz combinés. Bunte a fait des expériences curieuses de photométrie sur de petits prismes de carbone, de thorine, de cérine ou de mélange luminescent. Vers 2000°, ces prismes ne manifestent pas de grandes différences. Les échantillons sont simplement en équilibre de température avec le milieu.

L'auteur, ne pouvant tirer parti de ce fait, démontre que la cérine a un pouvoir catalytique très grand; elle a la propriété de provoquer la combinaison du mélange tonnant bien avant les autres poudres inertes. Mais c'est surtout à la comparaison souvent faite avec le platine qu'il revient sans cesse.

Gesell. **15**-2523 et suiv. 1882. — ([56]) Truchot. L'éclairage à incandescence. Paris, Carré et Naud, 1899. — ([57]) Bunte. J. Gasbeleuch 547-1895; 422-1897. — ([58]) Lechâtelier et

[ÉTARD.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Un fil de platine d'un millimètre de diamètre devient rouge dans une flamme de bougie ou de gaz, mais il disperse la chaleur du milieu par conductibilité et surtout parce que la masse métallique, portée au rouge, est assez importante pour rayonner de la chaleur. Si le fil de platine, mince comme un cheveu, se trouve en quelque sorte isolé dans la flamme sans rayonner, il fond en devenant très lumineux.

Rien n'est définitivement éclairci dans ces questions, car H. Lechâtelier et O Boudouard ont déduit, de leurs expériences ([58]), une autre théorie d'après laquelle aux températures où les manchons éclairent, ceux-ci ont, pour les diverses radiations, un pouvoir émissif différent, très faible pour le rouge et intense pour le jaune et le violet. Nernst ([59]) et Baur ([60]) partagent cette opinion.

Plus récemment, Féry (Thèse de la Faculté des sciences 1905), dit que le cérium a un pouvoir émissif extrêmement grand pour la lumière mais aussi pour la chaleur, cette déperdition calorifique l'empêche d'atteindre la haute température où il serait éblouissant. La thorine, qui n'émet ni chaleur ni lumière, peut prendre dans les flammes une haute température sans la disperser. Une trace de cérine peut se trouver ainsi chauffée dans la thorine à la température où elle émet sa lumière.

RAYONNEMENT LUMINEUX

	1000°	1500°
	—	—
Ce^2O^3.	0.005	
ThO^2	0.0015	0.069
$ThO^2 + 1\ \%\ Ce^2O^3$.	0.009	0.405

Après les travaux de H. Becquerel sur les rayons uraniques et de S. Curie ([61]) sur la radioactivité, il semble qu'il faille revenir en les modifiant plus ou moins profondément sur les idées de W. Krebs ([62]), qui suppose la luminescence due à une transformation des ondes de l'éther en ondes lumineuses.

Le thorium et son oxyde ont (S. Curie), bien qu'à un moindre degré, la propriété radioactive du radium ([63]). D'autre part, Langevin ([64]), dans ses expériences et son exposé de l'ionisation et des électrons, revient, avec les physiciens contemporains, sur la complexité des atomes et laisse pressentir un état d'équilibre réversible entre l'énergie et la matière stable. Dès lors, il n'est pas inadmissible, jusqu'à preuve du contraire, de concevoir la luminescence comme une émission de radiations aux dépens de la matière. Des calculs de Curie montrent que quelques décigrammes de radium peuvent émettre, pendant des années, des rayons lumineux capables de causer des blessures graves sans qu'on puisse constater de perte de poids sensible. A un moindre degré, le mélange éclairant thorium-cérium peut, pendant des mois, émettre des rayons lumineux sans s'altérer. Dès le début, les deux parties ThO^2 et Ce^2O^3 tendent à se mettre

Boudouard. C. R. **126**-1648-1898. — ([59]) Nernst. Phys. Gesell. Zeit. **1**-291. — ([60]) Baur. Z. angew. Chem. 1055-1900. — ([61]) Curie. C. R. **126**-1101-1898. — ([62]) Krebs. Z. für Beleucht. 131-1897. — ([63]) S. Curie. Thèses de la Fac. des Sc. Paris 1905. — ([64]) Langevin. Thèses de

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

en équilibre, des radiations ou flux d'électrons sont émis jusqu'à ce que la stabilité se rétablisse par la combinaison chimique stable. En fait, après mille ou deux mille heures, les manchons cessent d'être éclairants, tout en conservant leur composition primitive. Après avoir troublé la pureté du thorium, il n'est pas surprenant qu'il faille du temps comme dans tout autre équilibre chimique pour arriver à un état sensiblement invariable.

Quelle que soit la théorie, il faut revenir à la préparation des manchons éclairants qui supposent une préparation chimique d'azotate de thorium pur décrite plus loin. Par eux-mêmes, les manchons Auer comportent des phases de fabrication nombreuses, dont voici un sommaire.

1. Mécaniquement, on tisse un tube en tricot de coton à larges mailles.

2. Le tricot tubulaire, sorte de manche indéfinie, est coupé par portions d'environ $0^m,15$, froncées à un bout par un fil, puis trempées dans une solution neutre d'azotate de thorium et de cérium. Les manchons séchés sont étirés et mis en forme sur un mandrin conique. Enlevés par l'extrémité roncée, ils ont l'aspect d'un bonnet de coton, terminé par une anse de fil d'amiante pour le suspendre.

3. Ces bonnets sont portés sur un bec Bunsen, le coton brûle et la thorine qui imprégnait les fibres se contracte en gardant l'aspect tissé. Ces manchons, en filaments tissés d'oxyde de thorium, sont moins fragiles qu'on ne pense. Assez élastiques et légers pour être touchés, ils sont encore rendus plus souples par immersion dans une solution étendue de collodion ricinié. Ce collodion flambe dès que les manchons sont mis en place et suspendus sur le gaz pour l'éclairage.

4. Dans un manchon éclairant, la thorine tout à fait pure est additionnée de cérine dans le rapport de 1 à 1,5 pour 100 de cérine pure pour 99 ou 98,5 de thorine. Il ne faut ni excès, ni insuffisance de cérine et aucune autre impureté ne saurait être admise. Les terres du didyme, les alcalins et les phosphates sont particulièrement nuisibles. L'oxyde de thorium, en outre, est remarquablement infusible, il ne cristallise pas et ne se contracte plus au feu. Comme oxyde de nature acide, il ne s'effrite pas à l'air par l'action de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique. Après quelques essais insuffisamment soutenus en France, l'industrie de la thorine est passée tout entière en Allemagne.

Tétrahydrure de thorium ThH^4. — L'existence d'un hydrure thorique a été démontrée par Winkler (65); Matignon et Delépine (66) ont établi la formule sur des mesures précises. L'hydrure thorique, dans l'air, se dissocie avec explosion bien avant la combustion du métal. Il se forme cependant directement avec dégagement de chaleur (67).

la Fac. des Sc. Paris 1903. — (65) Winkler. Ber. Chem. Gesell. **24**-885-1891. — (66) Matignon et Delépine. C. R. **132**-37-1901. — (67) Nilson. Ber. Chem. Gesell. **15**-2537-1882. —

[ÉTARD.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Fluorure de thorium $ThFl^4.4H^2O$. — Chydenius (68) l'a obtenu à l'état de précipité gélatineux, peu soluble dans l'acide fluorhydrique soit par digestion de l'hydrate thorique avec cet acide, soit par double décomposition. Les caractères donnés laissent douter des bonnes conditions d'expérience et peut-être, en 1863, ne songeait-on pas à la présence possible de l'acide hydrofluosilicique dans l'acide fluorhydrique. Moissan et Étard ont obtenu le fluorure anhydre par l'action du fluor sur le carbone.

TÉTRACHLORURE DE THORIUM $ThCl^4 = 374,1$ (Th : 62,11; Cl : 57.88)

Le chlorure anhydre s'obtient par l'action du chlore sur le métal ou sur un mélange de thorine et de charbon (Berzelius, 1826; Chydenius, 1863, *loc. cit.*). Plus récemment, la réduction de la thorine par le chlore et le charbon a été reprise par Matthews (69 et 76). Moissan et Étard l'ont préparé par l'action du chlore sur le carbure. Selon Smith et Harris (71). ThO^2 serait converti en chlorure à 240° en tubes scellés par l'action du perchlorure de phosphore. Il ne serait pas inutile de confirmer cette expérience. Enfin, Matignon et Delépine (66), chauffant dans un tube de porcelaine au rouge de la thorine dans un mélange d'oxyde de carbone et de chlore ont obtenu du chlorure de thorium très pur. Ces savants, en traitant de même la thorine par le tétrachlorure de carbone dans un tube de verre, préparent bien plus abondamment le chlorure qui reste alors soluble, mais mélangé de thorine à l'état d'oxychlorure.

G. Krüss et L. F. Nilson (73) ont préparé le chlorure par l'action de l'acide chlorhydrique sur un métal contenant 92 pour 100 de Th + 8 % de ThO^2, la réaction se fait avec incandescence.

Le chlorure de thorium anhydre est en cristaux blancs ne donnant des signes de déliquescence qu'après des heures.

Ce sont des aiguilles fusibles au-dessus de 900° et se sublimant aussitôt. La densité de vapeur de ce chlorure a été prise par Troost (74), en 1885. G. Krüss et Nilson (75), en 1887, ont donné un tableau de ces densités à diverses températures :

	Densité.		Densité.
1400°	9,835	1102°	12,410
1270°	11,252	1057°	12,424
1140°	11,556		

$ThCl^4$ exige D = 12,928. Au rouge, l'oxygène décompose instantanément le chlorure : $ThCl^4 + O^2 = ThO^2 + 2Cl^2$.

Chlorures de thorium aminés. — Le chlorure $ThCl^4.6AzH^4$ se prépare en saturant le chlorure anhydre de gaz ammoniac à chaud (Mattews) (76). Le chlorure $ThCl^4.8AzH^3$ s'obtient en solution aqueuse, (Chydenius, 1863) (77) ou, selon Mattews (69–76), en dissolvant le chlo-

(68) Chydenius. Jahresb. 194-1865. — (69) Matthews. J. am. chem. Soc. **20**-815-1898. — (71) Smith et Harris. J. am. chem. Soc. **17**-654-1895. — (73) Krüss et Nilson. Ber. Chem. Gesell. **20**-1665-1887. — (74) Troost. C. R. **101**-360-1885. — (75) Krüss et Nilson. Ber. Chem. Gesell. **20**-1665-1887. — (76) Matthews. J. am. chem. Soc. **20**-815-859-1898.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

rure dissous dans l'alcool ou l'éther par de l'ammoniaque, cet auteur a encore obtenu les sels suivants :

$ThCl^4.4CH^3AzH^2$; $ThCl^4.4C^2H^5AzH^2$; $PhCl^4.4C^2H^7AzH^2$;
$ThCl^4.4C^6H^5AzH^2$; $ThCl^4.3C^6H^4(CH^3)AzH^2$;
$ThCl^4.C^5H^5Az$; $ThCl^4C^9H^7Az$; $ThCl^4.\beta$; $C^{10}H^7AzH^2$.

Chlorures de thorium hydratés. — $ThCl^4.7H^2O$. — Cet hydrate se prépare, selon Krüss ([78-84]), par l'action du gaz chlorhydrique sur l'hydrate de thorium en suspension dans l'alcool. Ces cristaux, solubles dans l'alcool et déliquescents, sont rhombiques et ne supportent pas la dessiccation sans perdre de l'acide. Les hydrates de $ThCl^4$ apparaissent surtout comme des chlorhydrates instables de thorine ou d'oxychlorure de thorium.

— $ThCl^4.8H^2O$. — Cleve ([79]) donne cette formule à des aiguilles déliquescentes se déshydratant dans le vide et qui paraissent identiques au précédent hydrate. Ces corps résultent soit de la dissolution de $ThCl^4$ dans l'eau, soit de la décomposition du sulfate thorique par $BaCl^2$.

— $ThCl^4.9H^2O$. — Selon Rosenheim et Schilling ([80]), ce sel se trouve dans les eaux mères de l'oxychlorure en cristaux brillants.

Bromure de thorium $ThBr^4$. — Le bromure anhydre a été obtenu par Troost et Ouvrard ([86]) par l'action de la vapeur de brome sur la thorine et le charbon. C'est une masse cristalline, soluble dans l'alcool et fort déliquescente.

Bromures de thorium aminés. — J. Merriff Mathews ([87]) a décrit les composés suivants :

$ThBr^4, 5AzH^3$; $ThBr^4, 4C^2H^5, AzH^2$; $ThBr^4, 4C^6H^5, AzH^3$,

Rosenheim et Schilling $ThBr^4.2C^5H^5Az.2HBr$.

Bromures de thorium hydratés. — $ThBr^4, 10H^2O$. — Janasch et Lesinsky ([89]) l'obtiennent par évaporation d'une solution bromhydrique d'hydrate thorique.

— $ThBr^4, 8H^2O$. — Lesinsky et Gundlich ([90]), outre ce sel, ont obtenu l'hydrate $ThBr^4, 7H^2O$.

Iodure de thorium ThI^4. — Le mémoire de Nilson ([91]) le signale en parlant de la combustion du thorium dans l'iode.

Iodure de thorium hydraté ThI^4xH^2O. — Signalé par Janasch et Lesinsky.

— ([77]) Chydenius. Jahresb. 194-1865. — ([78]) Krüss. Z. anorg. Chem. **14**-361-1897. — ([79]) Cleve. Jahresb. 261-1874. — ([80]) Rosenheim et Schilling. Ber. Chem. Gesell. 977-1900. — ([84]) Krüss. Z. anorg. Chem. **6**-49-1894; **14**-361-1897. — ([86]) Troost et Ouvrard. An. Ch. Ph. (6)-**17**-227. — ([87]) Mattews. J. am. chem. Soc. **20**-815-1898. — ([89]) Janasch et Lesinsky. Z. anorg. Chem. **5**-283-1897. — ([90]) Lesinsky et Gundlich. Z. anorg.

[ÉTARD.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

OXYDE DE THORIUM $ThO^2 = 264,5$ (Th : 87,90; O : 12,09)

État naturel. — On n'a pas encore signalé de thorine libre, correspondant aux autres bioxydes stables comme ceux du titane ou de l'étain.

Historique. — Les premiers auteurs déjà cités, Berzelius, puis Chydenius, Delafontaine et Cleve ont les premiers préparé la thorine. De leur temps, elle était souvent mélangée des terres d'Yttria et de Didyme, car on ne savait pas la purifier exactement avant le mémoire de Nilson (1887).

Extraction. — La thorite, contenant 50 pour 100 de thorine, et la monazite ne contenant que 1 pour 100 se traitent de la même façon, car elles sont toujours impures et n'ont qu'un petit nombre de réactions totales. La dépense de travail, de temps, de réactifs et d'appareils varient seules, mais varient beaucoup. La thorite donne, presque aussitôt, un oxyde pur, mais elle est très rare; la monazite, pauvre en thorine, est très abondante, c'est elle que l'on traite.

1. Le minerai de thorium, quel qu'il soit, thorite ou monazite sablonneuse, est pulvérisé aussi fin que possible et tamisé.

2. La poussière est gâchée avec de l'acide sulfurique concentré; il se dégage des gaz acides mal connus, peut-être fluorés ou mélangés d'argon. Cette pâte semi-fluide se prend peu à peu en masse et peut être chauffée dans un four à sole siliceuse, vers 300°, afin que l'acide sulfurique attaque complètement le minerai sans se volatiliser. Il faut de 20 à 30 heures, selon la pulvérisation, pour avoir une attaque complète et chasser au besoin la presque totalité de l'acide en excès. La quantité d'acide sulfurique varie avec la teneur en bases diverses du minerai et doit dépasser la théorie. En général, on prend poids pour poids.

3. La matière sèche est en masses très dures, composées de nombreux sulfates, phosphates, d'acides silicique, phosphorique et sulfurique libres et de gangues inattaquées : quartz, corindon, grenat, zircon, rutile, etc....

On pulvérise grossièrement cette masse.

4. Dans 20 parties d'eau, autant que possible glacée, on laisse tomber par portions, en agitant 1 partie de sulfates bruts. Grâce aux acides et aux sels étrangers, la solubilité du thorium est très grande; elle exige moins de soins que pour le sel pur.

5. Le résidu contient la silice et les gangues. S'il est reconnu mal attaqué, ou si, par suite d'une élévation de température, du sulfate de thorium *hydraté insoluble* s'était formé, on reprendrait encore par de l'acide sulfurique. Il convient de suivre cette réaction par des essais en petit sur le résidu.

6. Les eaux filtrées, un peu sulfuriques, sont additionnées d'une solution chaude, saturée d'acide oxalique, tant qu'il se fait un précipité. Les terres rares et tout le thorium se précipitent; et les métaux vulgaires

Chem. **15**-81-1897. — (91) Nilson. C. R. **95**-727; Ber. Chem. Gesell. 2557-1882. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

qui, après le traitement, pouvaient se tenir en solution sulfatée, restent encore en solution. Les oxalates sont cristallins grenus, très denses, de couleur rose pâle. Ils peuvent être lavés par décantation ou au filtre-presse. Cette méthode excellente, dont il ne semble pas qu'on ait pu se passer, a deux inconvénients.

Elle dissémine, dans une masse énorme d'oxalates inutiles, le peu de thorium qu'il y a, puis elle coûte cher en acide oxalique.

Les industriels ont cherché à régénérer l'acide oxalique en évitant de publier les procédés qui réussissent. Nul doute que cela ne se fasse avec succès.

D'ailleurs, Wyrouboff et Verneuil [94] constatent que tout le thorium passe dans la première moitié du précipité. De ce fait déjà, la dépense est réduite de moitié.

7. Les oxalates, soigneusement lavés pour écarter les traces d'acide phosphorique, sont mis à macérer avec une solution saturée chaude d'oxalate d'ammoniaque (*Réaction de Berlin*, 1864). En procédant méthodiquement par lessivages, le thorium est dissous avec un peu des autres oxalates. Tant que les prises d'essai donnent un trouble avec l'acide nitrique en léger excès, il y a encore du thorium. On finit par réunir les eaux, faire cristalliser le plus possible d'oxalate ammonique, capable de servir pour une autre extraction. Finalement, les eaux saturées contenant en solution de l'oxalate double de thorium et d'ammonium sont traitées par de l'acide azotique de préférence qui précipite l'oxalate de thorium blanc peu chargé d'impuretés, mais encore inutilisable.

Les sulfates de terres rares, leurs carbonates et leurs oxalates sont, quant à présent, inutiles et forment des résidus d'où l'on n'est obligé d'extraire qu'un peu de cérium pour l'incandescence.

Purification. — 1. L'oxalate de thorium est calciné; il laisse de la thorine anhydre, couleur de brique, et déjà très dense. Exempte de terres rares, elle serait blanche comme de la magnésie. La thorine brute, pulvérisée, est projetée dans de l'acide sulfurique concentré en agitant de façon à former une pâte épaisse. Au contact, il y a dégagement de chaleur; on achève la sulfatisation en chauffant à sec comme dans l'attaque du minerai lui-même. Les oxydes étant plus purs, il est encore plus important qu'au début de faire des sulfates complètement anhydres.

2. Les sulfates anhydres sont projetés dans l'eau glacée. Ils se dissolvent vite et doivent être filtrés aussitôt. S'il reste un résidu insoluble, assez abondant, on doit le considérer comme du sulfate de thorium hydraté, devenu insoluble, et le rendre anhydre de nouveau pour le dissoudre. Les eaux limpides sont à peine roses, mais avec un spectroscope de poche, on y voit les larges bandes noires des terres rares.

3. Les solutions sont chauffées sur bain-marie, en agitant vers 40 ou 60°, selon les impuretés, il se précipite un sulfate blanc, d'aspect

[94] Wyrouboff et Verneuil. C. R. **127**-412-1898. — [95] Demarçay. C. R. **96**-1859-1883. —

[ÉTARD.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

cotonneux, selon une expression de Demarçay ([95]). Ce sulfate essoré, en lavant à l'eau chaude, est d'une grande blancheur, abandonné à lui-même, et, du jour au lendemain, il se convertit en gros prismes de

$$(SO^4)^2Th, 8H^2O,$$

formule de Krüss et Nilson ([96]). Ces prismes, non isomorphes, avec les sulfates des terres rares, sont souvent parfaitement purs au milieu d'une eau mère, riche en bandes, et quelquefois rose à la vue. Les premiers centres cristallins consomment le sulfate cotonneux et grossissent par une sélection lente des molécules thoriques seules. Les eaux mères impures doivent être ramenées à l'état anhydre et traitées de la même façon aussi longtemps qu'il se fait, à chaud, un précipité suffisant.

Comme le sulfate à $8H^2O$ est à peine soluble dans l'eau (contrairement au sulfate anhydre), il reste peu de thorium dans ces eaux, à moins qu'elles ne soient très impures et acides par suite d'une négligence dans les conditions de travail énumérées.

4. Les cristaux, durs et massifs, doivent donner un oxyde de thorium absolument blanc, la moindre teinte rose ou brune de l'oxyde calciné au moufle indique la présence des terres à bandes. Pour une dernière purification, les cristaux sont rendus anhydres vers 300°, redissous dans l'eau mélangée de glace. On vérifie alors la présence de l'acide phosphorique qui, d'ordinaire, n'a pu subsister. On chasse au besoin les métaux communs y compris le fer par une trace de sulfure ammonique, puis on chauffe la solution à 40°, il se fait comme une prise en masse du sel cotonneux. Ce sel, lavé à l'eau chaude et essoré, se convertit encore spontanément en sulfate à $8H^2O$ dans lequel on ne peut plus, au spectroscope, relever aucune impureté. Comme les terres rares à bandes sont les plus tenaces, les plus difficiles à enlever quand on ne les voit plus, il est certain que la cérine, la lanthane et l'yttria, dépourvues de bandes, sont à fortiori absentes.

5. Le sulfate de thorium pur, redissous en passant par l'état anhydre, peut être précipité par l'ammoniaque à l'état de $Th(OH)^4$, lavé et redissous dans l'acide azotique, car le but est toujours de faire de l'azotate de thorium pur. Ce résultat est encore atteint par double décomposition entre les sels $Th(SO^4)^2$ et $2(AzO^3)^2Ba$, pourvu qu'on ne laisse pas le moindre excès de baryte en solution.

Cette méthode, fondée sur l'étude de Nilson ([97]), donne des résultats parfaits. Je la décris de préférence parce que, modifiée comme je l'indique, elle donne des résultats pratiques, même sur de grandes quantités.

Dans les travaux antérieurs de Berzelius ([98]), Bahr ([99]), Delafontaine ([100]) et même Cleve ([101]), l'attention n'était pas éveillée sur l'extrême importance de chasser les terres rares, même jusque dans leurs traces spectrales, puisque la thorine n'avait pas d'usage.

([96]) Krüss et Nilson. Ber. Chem. Gesell. **20**-1665-1887. — ([97]) Nilson. Ber. Chem. Gesell. **20**-1665-1887. — ([98]) Berzelius. An. Ph. Chem. Pogg. **16**-385-1829. — ([99]) Bahr. An. Ph. Chem. Pogg. **119**-572-1863. — ([100]) Delafontaine. A. **131**-100-1864. — ([101]) Cleve. Jahresb.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

L'importance industrielle de la thorine a provoqué diverses autres solutions.

1. W. Buddens ([102]) propose d'attaquer les minerais par la soude, afin d'avoir les oxydes.

2. Urbain ([103]), par fusion avec CO^3Na^2, obtient les oxydes insolubles à la reprise par l'eau.

3. Wyrouboff et Verneuil ([104]) partent de la solution neutre des terres rares thorifères et précipitent tout le thorium avec un peu de cérium par l'eau oxygénée ; en renouvelant cette précipitation, on a l'oxyde de thorium pur.

Ces savants ([105]) concentrent même la thorine dans la première partie du précipité oxalique comme il a été dit plus haut. Ces oxalates sont convertis en carbonates par ébullition avec le carbonate de soude, et ainsi dans leur intervention ils peuvent régénérer en principe tout l'acide oxalique. La solution de ces terres, dans l'acide chlorhydrique, est traitée par le bioxyde de baryum tant qu'il agit, c'est-à-dire tant qu'un essai de liquide est encore troublé par l'eau oxygénée. Ce précipité, de premier jet, contient environ 20 pour 100 d'oxydes étrangers. La baryte chassée, la solution, à 15 pour 100 d'acidité, est de nouveau oxalatée. Ces oxalates, décomposés par l'oxalate d'ammonium, laissent passer la thorine en dissolution d'où on la précipite par la soude. La purification se fait ensuite en précipitant par l'eau oxygénée.

4. Malgré les écrits détaillés sur les réactions plus ou moins utilisables, il est certain que dans cette industrie nouvelle, où chaque usine a encore ses tours de main, la pratique est fort peu décrite, les renseignements ne s'obtiennent pas. Outre la méthode générale que j'ai décrite d'après mon expérience, les procédés d'attaque et la méthode de Wyrouboff et Verneuil dont il a été fait une application pratique, il reste divers procédés.

En principe, la thorine ThO^2 est un oxyde acide à oxalate très insoluble et l'on conçoit que, par de simples précipitations fractionnées avec de la soude très étendue des carbonates ou des oxalates alcalins, elle se précipite la première comme la moins basique des terres présentes. Il est bien possible que, par ce moyen simple, on soit arrivé déjà à concentrer la thorine des monazites et à ne se servir d'acide oxalique que pour les purifications. Tout dans cette chimie peut marcher par de simples précipitations fractionnées. C'est ainsi que Muthman et Baur ([106]) et Baur ([107]) purifient le nitrate thorique industriel par une précipitation fractionnée au chromate neutre de potassium.

C'est le procédé du chromate employé antérieurement par Moissan et Étard pour fractionner l'yttria et obtenir le carbure d'yttrium.

5. La méthode de Bunsen permet de précipiter la thorine de ses solu-

261-1874. — ([102]) Buddens. Engl. Pat. 9996-1897. — ([103]) Urbain. An. Ch. Ph. (7)-**19**-184-1900. — ([104]) Wyrouboff et Verneuil. C. R. **126**-340-1898; **127**-412-1898; B. Soc. Chim. (3)-**19**-219-1898. — ([105]) Wyrouboff et Verneuil. C. R. **127**-412-1893. — ([106]) Muthmann et Baur. Ber. Chem. Gesell. **33**-2028-1900. — ([107]) Baur. Deutch. R. Pat. n° 120-013. — ([109]) Dennis

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

tions neutres à l'ébullition par l'hyposulfite de soude. Je crois qu'il faut remarquer que les sels de thorium à l'ébullition deviennent basiques (Demarçay, *loc. cit.*), ils libèrent donc de l'acide qui décompose l'hyposulfite. A l'usage, cette méthode, faite surtout pour laisser le fer en solution, m'a paru assez incertaine. Et d'ailleurs ne la recommande-t-on pas aussi pour séparer la zircone et le titane? Elle n'est donc pas spécifique.

6. L'acide azothydrique selon Dennis et Kortright ([109]) précipite de la thorine pure. Wyrouboff et Verneuil considèrent cette thorine comme cérifère. Ce procédé ne peut être pratique.

Préparation de la thorine. — Il n'y a qu'une préparation pratique de la thorine, elle consiste à calciner l'azotate de thorium pur. Par cette calcination, celle d'un autre sel ou d'un hydrate, on obtenait, au temps de Berzelius (1826) ou de Chydenius (1862), une poudre brun jaune, ce qui démontre bien que la thorine et ses sels étaient impurs.

Nordenskjöld ([110]) applique la méthode d'Ebelmen, il dissout de la thorine dans de l'anhydride borique et évapore ce dernier au four à porcelaine et obtient l'oxyde cristallisé.

Troost et Ouvrard ([111]) préparent la thorine cristallisée en fondant, avec du phosphate de soude, du chlorure anhydre de thorium, du phosphate ou de l'oxyde de thorium, puis volatilisant lentement le phosphate alcalin.

Propriétés physiques. — La thorine est parfaitement blanche. Les moindres traces de fer ou de terres rares à bandes lui donnent une teinte variant du citron jusqu'au brun de brique. Elle est infusible au chalumeau et c'est assurément un des corps les plus réfractaires connus. La silice, l'alumine et la chaux sont comparativement très fusibles. Après un premier recuit qui la contracte, la thorine ne subit plus de déformations par la chaleur.

Densité : 9,2. — 9,8 (Troost et Ouvrard) ([111]). 10,2 (Nilson, 1887). Forme cristalline : cubo-octaèdres.

Propriétés chimiques. — Elle est insoluble dans l'eau et les acides étendus, soluble avec un grand développement de chaleur dans l'acide sulfurique; il y a le plus souvent prise en masse et dégagement de fumées sulfuriques. Elle est sans action sur l'eau et le gaz carbonique. Les acides azotique et chlorhydrique concentrés la convertissent en sels correspondants insolubles dans le milieu, solubles dans l'eau (Cleve, *loc. cit.*).

Oxyde de thorium hydraté. — La précipitation d'une solution de thorium pur, par l'ammoniaque, donne une masse gélatineuse comparable à la silice. C'est l'hydrate $Th(OH)^4$. Krüss ([112]) obtient ce même hydrate sous forme sablonneuse, facile à filtrer, en faisant macérer du sulfate de thorium solide avec de l'ammoniaque aqueuse; l'acide sul-

et Kortright. Z. anorg. Chem. **6**-35-1894. — ([110]) Nordenskjold. An. Ph. Chem. Pogg. **110**-642-1860; **150**-219-1873. — ([111]) Troost et Ouvrard. C. R. **102**-1422-1886. — ([112]) Krüss.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

furique est déplacé et la forme granulée persiste. L'hydrate normal dégage au contact de l'acide azotique 29 893^{cal} selon Pissarjewsky ([113-114]).

Les produits de l'action des acides chlorhydrique et azotique sur la thorine anhydre (Cleve) ([115]) sont solubles dans l'eau à l'état de pseudo-solutions opalescentes. Ce sont certainement des oxysels mal définis auxquels on a donné le nom de métahydrates et la formule $Th^4O^7(OH)^2$. Wyrouboff et Verneuil ([115]) pensent que les oxydes durs ou cuits sont des polymères très élevés se combinant directement avec les acides. Le thorium, par exemple, donne $(ThO^2)^{24}(AzO^3H)^4$ et $(ThO^2)^{10}(AzO^3H)^4$. C'est peut-être à cette catégorie qu'appartiennent les métahydrates antérieurement décrits.

Peroxydes de thorium. — Cleve ([118]) et Lecoq de Boisbaudran ([118]) ont obtenu, en précipitant un sel de thorium par l'eau oxygénée, un oxyde du type Th^2O^7. Wyrouboff et Verneuil ([119]) ont obtenu de nouveau un peroxyde par l'action directe de l'eau oxygénée sur les sels neutres. Le peroxyde ThO^3 est plus stable que Th^2O^7, il se dissout dans les acides étendus en donnant de l'eau oxygénée dans les acides concentrés avec formation d'ozone.

Oxychlorure de thorium $ThCl^2(OH)^2,8H^2O$. — Tandis que Krüss ([84]) n'a pas obtenu de corps défini, Rosenheim et Schilling admettent cette formule. On sait, par ailleurs, que le chlorure anhydre, mélangé de thorine, se dissout dans l'eau (Matignon et Delépine).

Chlorate et perchlorate de thorium. — Ces sels ont l'aspect de masses amorphes. Ils s'obtiennent par double décomposition saline et évaporation ultérieure. Mentionnés par Cleve, dans son mémoire de 1874; ils sont sans usage.

Oxybromure $ThBr^2(OH)^2,11H^2O$. — Rosenheim a décrit de petits cristaux provenant de la dissolution de la thorine hydratée dans l'acide bromhydrique alcoolique.

Bromate de thorium. — C'est un sel instable obtenu par Cleve (*loc. cit.*).

Iodate de thorium. — L'acide iodique précipite directement les sels de thorium sous forme d'une poudre amorphe.

Periodate de thorium. — Ce sel également insoluble a été obtenu comme les précédents, par Cleve.

Sulfure de thorium. — Il faut remonter aux mémoires de Berzelius (1826) et de Chydenius (1865) pour trouver les premières préparations assez incertaines de ce corps. Nous avons vu qu'on n'avait pas à

Z. anorg. Chem. **14**-361. — ([113]) Pissarjewsky. Z. anorg. Chem. **25**-388-1900. — ([114]) Pissarjewsky. Z. anorg. Ch. **25**. — ([115]) Wyrouboff et Verneuil. C. R. **127**-863; **128**-501-1899. — ([116]) Verneuil. B. Soc. Ch. (3)-**21**-118-1899. — ([118]) Lecoq de Boisbaudran. C. R. **100**-605-1885. — ([119]) Wyrouboff. C. R. **126**-340; **127**-412-1898. — ([120]) Krüss

[*ÉTARD.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

cette époque de thorium pur. Krüss ([120]), répétant les expériences antérieures, n'a pas trouvé le sulfure ThS^2. Il considère les produits bruns qu'il a obtenus en chauffant de la thorine dans un courant d'hydrogène saturé de sulfure de carbone comme un oxychlorure ThOS. Moissan et Étard ([121]) ont montré depuis que le carbure de thorium brûle avec éclat dans la vapeur de soufre et donne un corps noir.

Sulfite de thorium $Th(SO^3)^2H^2O$. — Après dissolution de $Th(OH)^4$ dans SO^3H^2 étendu il devient insoluble (Cleve, *loc. cit.*). Ne serait-ce pas un sulfate?

Sulfate de thorium $Th(SO^4)^2$. — Il résulte de ce qui a été écrit plus haut, au sujet de l'extraction du thorium, que le sulfate anhydre se prépare soit en dissolvant de la thorine pure dans de l'acide sulfurique, ou mieux en desséchant, vers 500°, les cristaux de sulfate hydraté dont on peut vérifier la pureté. Le sulfate anhydre est blanc cristallin d'une densité de 4,225, selon Krüss et Nilson ([122]). Le sulfate anhydre est le seul qui se dissolve facilement dans l'eau glacée. Il faut toujours ramener, à l'état anhydre, pour dissoudre un sulfate hydraté quelconque. Berzelius avait déjà bien constaté ce fait.

Demarçay ([124]) a étudié la solubilité du sel à $9H^2O$ qui reste en solution stable après hydratation de l'anhydre.

100 parties de solution contiennent à. . . .	0°	30°	54°
	1,2 %	2,5	8,5

A 60°, il se précipite du sulfate cotonneux. A 100° une solution, au 1/2000 de sel neutre, donne un dépôt basique, dès lors de l'acide est mis en liberté qui vient troubler la loi de solubilité du sel neutre.

Les points de Demarçay, très rigoureusement déterminés et mis en équilibre vis-à-vis de la sursaturation, sont en ligne droite. On peut donc interpoler entre 0° et 54°. La solution immédiate et instable du sel anhydre est inconnue. Roozeboom ([125]), au point de vue des équilibres chimiques, a étudié les relations entre la température et la nature du sel tenu en solution.

Sulfates de thorium hydratés. — $Th(SO^4)^2.2H^2O$. — Il résulte, selon Roozeboom, de la déshydratation à 110° des autres hydrates plus riches en eau, mais sa solution aqueuse est instable et dépose les hydrates à $9H^2O$ ou à $4H^2O$.

— $Th(SO^4)^2.4H^2O$. — Ce sel se maintient en solution entre 47° et 100°. Wyroubоff pense que la formule est $Th(SO^4)^2.4{,}5H^2O$. La solubilité, dans 100 parties d'eau, est représentée par les nombres suivants Roozeboom ([126]) :

40°	50°	60°	70°
4,04	2,54	1,63	1,09

et Voler. Z. anorg. Chem. **5**-75-1893; **6**-49-1894. — ([121]) Moissan et Étard. C. R. **122**-573-1896. — ([122]) Nilson. Ber. Chem. Gesell. **20**-1665-1887. — ([124]) Demarçay. C. R. **96**-1859-1883. — ([125]) Roozeboom. Z. physiol. Chem. **5**-198. — ([126]) Roozeboom. B. Soc. Min.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

— $Th(SO^4)^2.6H^2O$. — Forme peu stable obtenue par Roozeboom en milieu acide.

— $Th(SO^4)^2.8H^2O$. — Après une série de mesures précises G. Krüss et L.-F. Nilson [127] indiquent nettement que le sulfate de thorium ordinaire est à $8H^2O$ et non pas à $9H^2O$. Wyrouboff obtient ces cristaux par évaporation entre 30° et 35° et trouve qu'ils ressemblent à s'y méprendre à l'hydrate à $9H^2O$. Si le sulfate à $8H^2O$, dont la molécule est de 578,5, prend une mol. d'eau en plus, on obtient 3,1 % d'augmentation. Il faut penser que si les sels ne sont pas des mélanges d'isomorphes, cette quantité a été bien mesurée.

— $Th(SO^4)^2.9H^2O$. — Cet hydrate, selon Roozeboom, est stable jusqu'à 43°. Au delà, il se dépose de l'hydrate à $4H^2O$.

Le sulfate de thorium anhydre est fort soluble, mais ses hydrates se forment si vite qu'on n'a pas sa solubilité exacte. Chauffé jusqu'à 43°-50°, il dépose un sulfate cotonneux. Le dépôt, ainsi obtenu, est l'hydrate à $4H^2O$ (Roozeboom). Il se convertit si vite en hydrates plus aqueux que je ne suis pas assuré de sa formule et crains qu'il ne soit altéré quand on essaye de l'amener à un état analytique.

Les gros cristaux d'hydrate stable sont-ils à $8H^2O$? Krüss et Nilson paraissent des mieux informés, ou à $9H^2O$, selon le mémoire de Nordenskjold [130], Marignac et de Roozeboom? Il est mal aisé de se faire une opinion, car Wyrouboff, excellent cristallographe, relève bien peu de dissemblance entre les deux sortes de cristaux [133]. Les solubilités sont les mêmes pour les sels auxquels on aboutit toujours naturellement en dissolvant le sulfate anhydre. L'isomorphisme des hydrates et la sursaturation expliquent les petites différences du tableau ci-dessous.

Sulfate calculé anhydre dissous dans 100 parties H^2O.

		0°	10°	11°	20°	27°	30°	32°	40°	44°	50°	54°	55°
$9H^2O$	Demarçay	0.2	»	»	»	»	2,5	»	»	»	»	9,2	»
	Wyrouboff	»	»	0,9	»	1,6	»	2,0	»	3,0	»	»	»
	Roozeboom	0,7	»	1,0	1,4	»	2,0	»	3,0	»	5,3	»	6,7
$8H^2O$	Wyrouboff	»	»	1,1	»	1,8	»	»	»	3,5	»	»	»
	Roozeboom	1,0	»	»	»	1,9	»	»	»	3,7	»	»	»

Demarçay [124] a montré que les solutions saturées de sel anhydre ne peuvent être conservées sans déposer du sulfate à 8-$9H^2O$. Ce dernier, traité par l'eau chaude, donne e précipité cotonneux complexe

$$[Th(SO^4)^2\,2H^2O]^5\,ThOSO^4\,2H^2O.$$

Cette étude des hydrates, dans leur ensemble, et tels qu'on peut les avoir à l'état stable dans l'air n'est pas encore terminée.

Séléniure de thorium. — Le carbure de thorium réagit sur la vapeur de sélénium avec élévation de température (Moissan et Étard) [134]. Le produit formé dégage de l'hydrogène sélénié par les acides.

24-105. — [127] Nilson. Ber. Chem. Gesell. **20**-1665-1887. — Krüss et Nilson. B. Soc. Min. **24**-105. — [130] Nordenskjold. Ar. Ph. Nat. **18**-345. — [132] Cleve. Jahresb. 261-1874. — [133] Wyrouboff. B. Soc. Min. **24**-105. — [134] Moissan et Étard. C. R. **122**-573-1896. — [135] Brochure

[ÉTARD.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Sélénite de thorium $Th(SeO^3)^2.\ H^2O$. — C'est un précipité blanc, obtenu par précipitation directe du sulfate par l'acide sélénieux ou par double décomposition en l'absence d'acide nitrique (Cleve) ([132–135]). Nilson ([136]) signale les sels $2ThO^2.\ 7SeO^2.\ 16H^2O$ et $ThO^2.\ 5SeO.\ 8H^2O$ qui sont des poudres insolubles obtenues en évaporant de l'hydrate de thorium dans une solution sélénieuse.

Séléniate de thorium $Th(SeO^4)^2\ 9H^2O$. — La dissolution de l'hydrate thorique dans l'acide sélénique laisse déposer des cristaux monocliniques ayant le même aspect que le sulfate correspondant (Cleve) ([132–135]). Leur densité est de 3,02. Solubilité dans l'eau à 100° : 2 pour 100. Ils perdent $8H^2O$ à 120° et se fixent à la composition $Th(SeO^4)^2\ H^2O$.

AZOTURE DE THORIUM Th^3Az^4

Azoture de thorium Th^3Az^4. — L'ammoniac réagit sur le chlorure de thorium au rouge ; dans ces conditions, Chydenius ([137]) a obtenu une masse impure contenant de l'azote passant à l'état d'ammoniaque au contact de l'eau. Moissan et Étard ([138]) ont obtenu l'azoture de thorium en traitant le carbure de ce métal par l'ammoniac au rouge. Plus tard, Matignon et Delépine ([139]) ont obtenu cet azoture pur en chauffant du thorium dans de l'azote pur. Le gaz est énergiquement absorbé au rouge et l'azoture Th^3Az^4 décompose ensuite l'eau chaude avec formation de thorine et d'ammoniaque, ce qui permet d'établir facilement la formule. Le thorium absorbe l'azote à une température plus élevée que l'hydrogène.

Azotate de thorium. — En principe, ce sel a pour formule $Th(AzO^3)^4$, mais on ne peut le préparer anhydre. Dans le commerce on vend un azotate dit *azotate calciné* ([141]) qui contient de 48 à 50 pour 100 de ThO^2 au lieu de 55 pour 100 selon la théorie. Ce n'est là qu'un azotate incomplètement désséché afin qu'il ne perde pas d'acide (O. Fushe) ([140]).

Azotates de thorium hydratés $Th(AzO^3)^4.\ 6H^2O$. — Il cristallise selon O. Fushe dans les solutions concentrées chaudes en prismes tétragonaux. Il peut se former un sel à $5H^2O$ dans les solutions nitriques.

— $Th(AzO^3)^4\ 12H^2O$. — Ce sel est celui que l'on prépare d'ordinaire en évaporant, à froid, sur l'acide sulfurique une solution saturée d'azotate ou, ce qui est la même chose, une solution à neutralité d'hydrate thorique dans l'acide azotique. Cristaux incolores en larges tables de plusieurs centimètres très déliquescentes et même solubles dans l'alcool (Cleve) ([141–142]).

Les azotates de thorium se basifient facilement soit par la chaleur, soit par le contact avec de la thorine hydratée.

d'Upsal 1875. Recherches sur les sels des acides séléniés. — ([137]) Chydenius. Jahresb. 194-1863. — ([138]) Moissan et Étard. C. R. **122**-573-1896. — ([139]) Matignon et Delépine. C. R. **131**-837 ; C. R. **132**-36-1901. — ([140]) Fushe. Z. angew. Chem. 115-1897. — ([141]) Cleve. Jahresb. 261-1874. — ([142]) Cleve. Ber. Chem. Gesell. **33**-2135-1900. — ([143]) Matignon. C. R. **101**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Les azotates doubles ont été surtout préparés par Meyer et Jacoby ([143]); on les trouvera plus loin.

Phosphure de thorium. — Berzélius, en chauffant du thorium dans la vapeur de phosphore, a obtenu une masse certainement impure, insoluble et se convertissant en phosphate par calcination.

Phosphite de thorium $Th(PO^3H)^2.5H^2O$. — Précipité blanc obtenu par l'action de l'acide sur l'azotate thorique. Par double décomposition, on obtient le même sel à $8H^2O$.

Hypophosphite de thorium $Th(PO^2H^2)^4$. — Poudre cristalline, insoluble, formée dans l'action de l'acide hypophosphoreux sur l'azotate de thorium.

Métaphosphate de thorium $Th(PO^3)^4$. — Préparé en cristaux orthorhombiques par Troost ([145]) en introduisant du chlorure de thorium anhydre dans de l'acide métaphosphorique fondu.

Pyrophosphate de thorium $ThP^2O^7 2H^2O$. — C'est un précipité gélatineux formé par les pyrophosphates solubles et se redissolvant dans un excès de réactif Cleve (*loc. cit.*).

Orthophosphate de thorium. — Selon Berzélius et Cleve le précipité, formé par les phosphates solubles dans les sels de thorium, est :

$$(PO^4)^4Th^3, 4H^2O.$$

Cependant Volck ([144]) doute que ces précipités aient une composition constante. Toutefois, c'est une poudre blanche insoluble, infusible par les moyens ordinaires et troublant fortement les précipitations de thorium par les réactifs, à moins qu'on opère en milieu acide et avec des oxalates. Les phosphates complexes ont une composition qui a été nettement précisée à la suite des travaux de Troost et Ouvrard ([145]).

Vanadate de thorium. — Un précipité de vanadate de thorium a été obtenu par Cleve ([147]). La formule donnée est $Th^3O^{12}(V^2O^5)^{16} + 6H^2O$. Selon Volck ([149]), le précipité est $ThO^2, V^2O^5, 6H^2O$. Il est jaune et se produit en versant du chlorure thorique étendu dans une solution de vanadate d'ammonium à 8 pour 100.

Combinaison du thorium et du bore. — Berzélius a signalé un borate ou plus exactement un précipité formé par les borates dans les sels de thorium de cette époque.

Carbure de thorium. — Il a été préparé en masse compacte par Troost ([150]), puis en cristaux lamelleux transparents par Moissan et Étard ([151]). Ces derniers auteurs fondent au four électrique un mélange comprimé de 72 p. de thorine pure exempte de bandes avec 6 p. de

210-1885. — ([144]) Volck. Z. anorg. Chem. **6**-161-1894. — ([145]) Troost et Ouvrard. C. R. **102**-1422-1886. — ([147]) Cleve. Jahresb. 261-1874. — ([149]) Volck. Z. anorg. Chem. **6**-161-1894. — ([150]) Troost. C. R. **116**-1227. — ([151]) Moissan et Étard. C. R. **122**-575-1896; An.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

charbon de sucre. Le courant est maintenu à 900 ampères sous 50 volts : il se dégage de l'oxyde de carbone. Le carbure de thorium est en masse cristalline, non métallique comme la fonte de thorium. L'eau décompose ce carbure à froid, les gaz sont formés d'acétylène (47 pour 100), de méthane (31 pour 100), d'éthylène (5,9 pour 100) et d'hydrogène (16 pour 100). Il y a en outre une petite quantité de carbures liquides et solides. Moissan et Étard (*loc. cit.*).

Carbonate de thorium. — Les précipités, qu'on peut obtenir par les carbonates alcalins, ont été signalés par Berzélius et Chydenius. Ils n'ont pas une composition certaine. Cleve en 1874 (*loc. cit.*), a obtenu un carbonate double de sodium cristallisé.

Sels organiques de thorium. — La plupart de ces composés ont été obtenus par Chydenius et Cleve, alors que le thorium n'était pas encore très pur.

Oxalate de thorium $Th(C^2O^4)^2, 6H^2O$. — Chydenius avait déjà obtenu ce sel après Berzélius et lui attribuait $2H^2O$. Brauner ([152]), plus récemment, a donné la formule. L'oxalate de thorium est remarquablement insoluble dans l'eau et est très utile dans les analyses et séparations de thorium. Il a deux autres propriétés remarquables : celle d'être soluble dans l'oxalate d'ammonium et celle de résister assez fortement à l'acide azotique concentré bouillant qui détruit les oxalates des terres rares. Calciné, il laisse de la thorine pure.

Oxalate acide $Th(C^2O^4)^2C^2O^4H^2, 9H^2O$. — Il se sépare en traitant par l'acide oxalique une solution oxaloammonique de thorium.

Chloroxalate de thorium $5Th(C^2O^4)^2ThCl^4, 20H^2O$. — Wyrouboff et Verneuil ([155]) le préparent en évaporant une solution chlorhydrique d'oxalate de thorium.

Oxalates doubles — Sel d'ammonium $Th(C^2O^4)^2, 2(AzH^4)^2C^2O^4, 7H^2O$. — L'oxalate de thorium, si remarquablement insoluble d'ordinaire, se dissout très bien dans l'oxalate d'ammonium, fait déjà reconnu par Berlin, puis par Bunsen. Les propriétés de cette combinaison ont été revues par Brauner ([154]).

Sel de potassium $Th(C^2O^4)^2, 2K^2C^2O^4, 4H^2O$. — L'oxalate de potassium dissout à l'ébullition un peu d'oxalate thorique. Cleve ([153-157]).

Formiate de thorium $Th(CO^2H)^4, 3H^2O$. — Lames peu solubles (Chydenius, puis Cleve). Il y a un sel basique $Th(OH)^2(CO^2H)^2$ insoluble (Haber).

Acétate de thorium $Th(C^2H^3O^2)^4$. — (Cleve). Précipité peu soluble, obtenu par Urbain ([158-159]) dans l'action d'une solution d'acétate d'ammonium saturé sur le sulfate de thorium hydraté.

Ch. Ph. (7)-**12**-427-1897. — ([152]) Brauner. Chem. Centr. Bl. 822-1899; **II**-655-1898. — ([155]) Wyrouboff et Verneuil. C. R. **128**-1573-1899. — ([154]) Brauner. Chem. Centr. Bl. **1**-822-1899. — ([153]) Cleve. B. Soc. Ch. (2)-**21**-116-1874. — ([157]) Cleve. B. Soc. Ch. 5)-**15**-547-1896. — ([158]) Urbain. B. Soc. Ch. (3)-**15**-347-1896. — ([159]) Urbain. An. Ch. Ph. (7)-**19**-184-1900.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Sel basique $Th(OH)^2(C^2H^3O^2)^2, H^2O$. — (Haber, *loc. cit.*)

Benzoate de thorium $Th(CO^2\text{-}C^6H^5)^4$. — Solution alcoolique d'azotate thorique et d'acide benzoïque. Le salicylate amorphe se prépare de même.

Tartrate de thorium — Vu par Chydenius et Cleve $Th^3(OH)^4(C^4H^4O^6)^4$. Précipité cristallin. Il a sans doute divers hydrates (Haber).

Malate de thorium $Th^2(C^4H^4O^5)^5O, H^2O$. — Précipité basique Haber) ([161]).

Succinate de thorium $Th(C^4H^4O^4)(OH)^2, 1/2H^2O$. — Précipité basique.

Platinocyanure de thorium $Th(CAz)^8Pt^2, 16H^2O$. — Cleve (*loc. cit.*)

Ferrocyanure de thorium $Fe(CAz)^6Th, 4H^2O$. — (Cleve).

Acétylacétonate de thorium — Urbain a découvert une curieuse réaction du thorium. L'hydrate de thorium, mis en suspension dans de l'alcool contenant de l'acétylacétone, s'y combine. Après distillation de l'alcool, l'acétylacétonate $Th(C^5H^7O^2)^4$ est enlevé par le chloroforme. La solution chloroformique laisse déposer des cristaux clinorhombiques fusibles à 171°.

Siliciure de thorium. — Alliage obtenu par fusion.

Fluosiliciure de thorium. — Précipité blanc qui peut être confondu avec le fluorure impur.

Chlorures de thorium et de cœsium. — Ces sels, selon Wells et Willis ([85]), ont pour formule :

$$ThCl^4 5CsCl + 12H^2O \text{ et } ThCl^4 2CsCl.11H^2O.$$

Le premier sel a un poids moléculaire de 1095, il ne faut pas oublier qu'une molécule d'eau, 18, en plus ou en moins, agit peu sur les analyses.

Azotate de thorium et de cœsium $Th(AzO^3)^4 2AzO^3Cs$.

Azotate de thorium et de rubidium $Th(AzO^3)^4 2AzO^3Rb$. — Il se forme en milieu acide.

Fluorures de thorium et de potassium $ThFl^4.2KFl.4H^2O$. — Chydenius ([68]) fait bouillir l'hydrate thorique avec du fluorhydrate de fluorure et de l'acide libre. C'est un précipité dense et insoluble.

— $(ThFl^4.2KFl)^2H^2O$. — On l'obtient par la même réaction exécutée à froid. Mêmes erreurs possibles dues aux impuretés du thorium et de l'acide fluorhydrique à cette époque.

Sulfate de thorium et de potassium $Th(SO^4)^2 2K^2SO^4.2H^2O$. — Cristaux peu solubles obtenus par Berzélius en évaporant directement les solutions des deux sels. Le composé $Th(SO^4)^2 4K^2SO^4.H^2O$ se forme à chaud. Il est soluble. Sa forme cristalline a été établie par Wyrouboff ([153]).

Azotate de thorium et de potassium $Th(AzO^3)^4 AzO^3K.9H^2O$.

[ÉTARD.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

— Il se prépare, comme le précédent, à froid. $Th(AzO^3)^4\,2AzO^3K^2$ cristallise à 80°. $Th(AzO^3)^4\,3AzO^3H\,4H^2O$ en solution très concentrée.

Phosphates de thorium et de potassium $4ThO^2, 3P^2O^5, K^2O$. — Dans du métaphosphate de potassium en fusion on laisse tomber du phosphate de thorium en poudre, et même de la thorine ou du chlorure de thorium tant qu'il y a dissolution. La masse, soumise à un refroidissement lent, est concassée et reprise par de l'eau acidulée. Il reste des cristaux orthorhombiques polarisant la lumière et dont la densité est de 5,7. Ce sel est insoluble dans les acides chlorhydrique et azotique et même dans l'eau régale (Troost et Ouvrard) (156).

— $ThO^2P^2O^5K^2O$. — Il se prépare comme le précédent en employant, comme dissolvant minéralisateur, le pyrophosphate de potassium. Petits octaèdres quadratiques de densité 4,7, solubles dans l'acide azotique (Troost et Ouvrard, *loc. cit.*).

— $3ThO^2.4P^2O^5.6K^2O$. — Il se forme dans le phosphate tripotassique comme précédemment. Poudre cristalline formée de lamelles hexagonales de densité 3,9 (Troost et Ouvrard).

Chlorure de thorium et d'ammonium $(AzH^4)^8ThCl^{12}.8H^2O$. — Ce sel se produit en chauffant un mélange sec de chlorures de thorium et d'ammonium. Masse cristalline (Chydenius). La composition de ce corps n'est pas constante d'après Krüss (84).

Sulfate de thorium et d'ammonium $Th(SO^4)^2(AzH^4)^2.SO^4$. — On l'a obtenu par mélange des solutions des composants. Aiguilles dures, blanches, solubles dans l'eau (Cleve).

Nitrates de thorium et d'ammonium $Th(AzO^3)^4AzH^4AzO^3 + 5H^2O$. — Cet azotate double se forme par mélange des solutions des composants dans l'eau ou dans l'acide nitrique.

— $Th(AzO^3)^4AzH^4AzO^3$. — Il se forme en employant un excès de nitrate d'ammonium (Meyer et Jacoby) (143).

Sulfate de thorium et de sodium $Th(SO^4)^2Na^2SO^4.6H^2O$. — Il se dépose par l'évaporation spontanée à froid (Cleve) (152). Ce sont des aiguilles solubles dans l'eau plus stables que le sulfate, ce sel mélangé d'oxalate d'ammonium conserve son thorium tandis que les terres rares sont précipitées. Exactitude relative comme toujours dans cette série.

Azotate de thorium et de sodium $Th(AzO^3)^4AzO^3Na.9H^2O$. — Ce sel se forme par le mélange des solutions des deux azotates qui le constituent.

Phosphates de thorium et de sodium $4ThO^2 3P^2O^5Na^2O$. — Cristaux tricliniques provenant de la fusion de la thorine dans le métaphosphate de sodium. Densité, 5,6. Troost et Ouvrard (147).

— $2ThO^2, 3P^2O^5, 5Na^2O$. — Il se forme par fusion de matières tho-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

riques dans le pyrophosphate de sodium. Lames anorthiques de densité : 3,8.

— $Th(P^2O^7)^2Na^4$. — Cleve ([148]) prépare ce pyrophosphate en saturant du pyrophosphate de sodium bouillant d'un sel de thorium aussi longtemps que le précipité se redissout. La liqueur thorifère abandonne, après quelque temps, une poudre cristalline ayant la composition ci-dessus.

Carbonate de thorium et de sodium $Th(CO^3)^2.3CO^3Na^2.12H^2O$. — Dans un excès de carbonate de sodium bouillant, on verse, goutte à goutte, une solution d'un sel de thorium neutre soluble jusqu'à ce qu'il commence à se faire un précipité et un dégagement d'acide carbonique. Les eaux, additionnées d'alcool jusqu'à commencement de trouble, laissent déposer les cristaux en poudre microscopique.

ÉTARD,
Examinateur de Sortie à l'École Polytechnique.
Professeur à l'École Municipale de Physique et de Chimie de Paris.

[ÉTARD.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

GLUCINIUM Gl = 9,1

État naturel. — Le glucinium est un élément relativement peu répandu dans la nature. Sa présence n'a été signalée jusqu'ici que dans un nombre restreint de minéraux.

Son oxyde, combiné à l'alumine, constitue le minéral désigné sous le nom de *cymophane ou chrysobéryl* Al^2O^5GlO. Ce minéral fut tout d'abord considéré par Klaproth [1] et par Arfvedson [2] comme un silicate d'alumine; Seybert [3] y démontra l'existence de la glucine et Thomson [4] l'absence de la silice. Son analyse fut ensuite faite d'une façon complète par Rose [5], Awdejew [6], Damour [7] et divers auteurs. Il renferme généralement 17 à 18 pour 100 de glucine. Ebelmen [8], Sainte-Claire Deville [9], puis Hautefeuille et Perrey [10] ont pu le reproduire. On l'a surtout rencontré au Brésil, dans l'Oural et à Ceylan.

La *phénacite* ou *phénakite* est l'orthosilicate de glucinium SiO^4Gl^2. Sa composition théorique est la suivante : SiO^2 : 54,45; GlO : 45,55 pour 100. Les analyses des différents auteurs ont fourni des chiffres très voisins [11 à 15].

Le plus abondant des minéraux glucinifères, celui qui peut être considéré comme le véritable minerai de glucinium, est l'*émeraude* ou silicate d'alumine et de glucine $6SiO^2Al^2O^5 5GlO$. On donne généralement le nom d'émeraude aux variétés vertes employées comme pierres précieuses et celui de béryl est plus particulièrement réservé aux variétés incolores ou colorées en jaune, bleu, rose, etc.... L'aigue-marine est une variété d'un vert bleuâtre qui se rencontre en Sibérie. Pour l'extraction de la glucine, on s'adresse à la variété commune ou pierreuse dont les cristaux atteignent parfois de grandes dimensions. Ils sont opaques, jaunâtres ou légèrement teintés de vert ou de bleu. De nombreuses analyses de l'émeraude ont été faites [16 à 33]. Ce minéral renferme de 62 à 68 pour 100 de

(1) Klaproth. J. des Mines 4 n° 21-17-1796. — (2) Arfvedson. J. Chem. Ph. Schweig. **34**-205-1822; **38**-1-1823. — (3) Seybert. J. Chem. Ph. Schweig. **42**-228-1824. — (4) Thomson. J. prakt. Chem. (1)-**13**-228-1836. — (5) G. Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **48**-575-1839. — (6) Awdeje. An. Ch. Ph. (3)-**7**-168-1843. — (7) Damour. An. Ch. Ph. (3)-**7**-175-1845. — (8) Ebelmen. C. R. **25**-279 et 665-1847; **32**-710-1851; An. Ch. Ph. (3)-**33**-40-1851. — (9) Sainte-Claire Deville. C. R. **46**-766-1858. — (10) Hautefeuille et Perrey. C. R. **106**-487-1888. — (11) Hartwall. An. Chem. Pharm. Lieb. **14**-82-1835. — (12) Bischof. An. Ph. Chem. Pogg. **34**-525-1835. — (13) Khrushchov. Z. Kryst. **3**-654-1879. — (14) Hatch. Berichte niederrheim. Gesell. Bonn. 170-1885. — (15) Penfield et Sperry. Am. J. Sc. **36**-320-1888. — (16) Vauquelin. An. Ch. (1)-**26**-159-1798; **30**-82-1799. — (17) Gmelin. An. Ch. (1)-**44**-28-1802. — (18) Berzélius. J. Chem. Ph. Schweig. **12**-277-1814. — (19) Gmelin. An. Ph. Chem. Pogg. **49**-255-1840. — (20) Lewy. An. Ch. Ph. (3)-**53**-5-1858. — (21) Hofmeister. J. prakt. Chem. **76**-1-1859. — (22) Jov. Am. J. Sc. (2)-**36**-85-1863; B. Soc. Ch. (2)-**2**-551-1864. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

silice, 17 à 19,5 pour 100 d'alumine, 11 à 14,5 pour 100 de glucine, et de petites quantités de fer, de chrome, de calcium et de métaux alcalins. Les émeraudes transparentes les plus appréciées se rencontrent principalement au Brésil, dans les Indes et en Sibérie. De nombreux gisements d'émeraude commune ont été signalés dans l'Amérique du Nord, en Écosse, en Suède, en Norvège. En France, on en trouve dans les environs de Limoges. L'émeraude et la phénacite ont été reproduites par Hautefeuille et Perrey ([36]). La phénacite avait été obtenue antérieurement par Ebelmen.

On connaît, en outre, plusieurs autres silicates glucinifères plus ou moins complexes : Le leucophane $Si^3O^{12}F^2(GlCaMg)^5Na^2$ renferme 47 à 50 pour 100 de silice, 10 à 12,5 pour 100 de glucine, 23 à 25 pour 100 de chaux, 6 à 7 pour 100 de fluor, 10 à 12,5 pour 100 de soude, et une petite quantité de magnésie, de potasse et quelquefois d'oxyde de manganèse ([37 à 39]). Le mélinophane, qui se rencontre en Norvège comme le précédent, possède une composition très voisine ([38 et 39]).

L'euclase et la bertrandite sont des silicates hydratés. Le premier de ces minéraux correspond à la formule $Si^2O^{10}Al^2Gl^2H^2$ et renferme 17 à 20 pour 100 de glucine ([40–41]), il a été reconnu au Brésil et dans l'Oural. Le second a été trouvé pour la première fois dans les environs de Nantes ([42–43]), c'est le silicate hydraté de glucine $2SiO^2 4GlOH^2O$, il contient environ 40 pour 100 de glucine ([44–45]). Depuis il a été signalé au Colorado, en Bavière, en France à la Chapelle-sur-Esdre ([46]) et à Limoges ([47]). L'eudidymite ([48–49]) est un silicate hydraté de glucinium et de sodium (10 pour 100 de glucine), l'épididymite ([50]) en est une variété rhombique. Citons encore parmi les minéraux silicatés, l'helvine, silicate sulfurifère titrant 11 à 12 pour 100 de glucine et la danalite, minéral voisin (13 à 14 pour 100 de glucine) renfermant, outre du manganèse et du fer, 17 à 18 pour 100 de zinc. Les gadolinites renferment de 7 à 11 pour 100 de glucine ([56]). La cyrtolite, l'alvite, l'erdmannite, la muromontite, la

([25]) Boussingault. C. R. **69**-1249-1869. — ([24]) Genth. Proced. Am. Phil. Soc. 402-1882. — ([23]) Spezia. Atti Ac. Torino. **17**-25-1882. — ([26]) Brax. Z. Kryst. **7**-80-1882. — ([27]) Baker. Am. Chem. J. **7**-175-1885. — ([28]) Penfield et Harper. Am. J. Sc. **32**-110-1886. — ([29]) Damour. B. Soc. Min. **9**-153-1886. — ([30]) Traube. Jahrb. für Min. **1**-275-1894. — ([31]) Duparc et Mzazée. Z. Kryst. **24**-647-1895. — ([32]) Karl Vrba. Z. Kryst. **24**-104-1895. — ([33]) Lebeau. C. R. **121**-601 et 668-1895. — ([34]) Traube. Jahrb. für Min. 454-1896. — ([35]) Zemptschensky. Trav. Soc. Natur. Saint-Pétersbourg 29-1901; N. Jahrb. für Min. **2**-190-1901. — ([36]) Hautefeuille et Perrey. An. Ch. Ph. (6)-**20**-447-1890. — ([36 a]) Ebelmen. C. R. **105**-1260-1887. — ([37]) Erdman. Jahresb. Berzélius **21**-168-1840. — ([38]) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **98**-257-1856; Zeit. Géol. **28**-59-1876. — ([39]) Backström. Z. Kryst. **16**-286-1890. — ([40]) Berzélius. An. Ch. Ph. (3)-**7**-171-1843. — ([41]) Damour. C. R. **40**-942-1855. — ([42]) E. Bertrand. B. Soc. Min. **3**-96-1880; **6**-248-1883. — ([43]) Des Cloizeaux. B. Soc. Min. **5**-176-1882. — ([44]) Damour. B. Soc. Min. **6**-252-1883. — ([45]) Preis. Z. Kryst. **15**-200-1889. — ([46]) Lacroix et Baret. B. Soc. Min. **14**-189-1891. — ([47]) Michel. B. Soc. Min. **14**-76-1891. — ([48]) Brogger. Nyt. Mag. for Naturo. Christiana **31**-196-1887. — ([49]) Nordenskiold. Geol. För. Stock. Förhand **9**-454-188. — ([50]) Sjögren. B. Geol. Inst. Upsala **4**-227-1899. — ([51]) Gmelin. An. Ph. Chem. Pogg. **3**-53-1825. — ([52]) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **93**-453-1854. — ([53]) Blakstrom. Z. Kryst. **16**-176-1890. — ([54]) Sloan. Chem. N. **46**-195-1882. — ([55]) Haines. Proc. Ac. Philad. 101-1882. — ([56]) Dana. The System. of Min. 6e édit. 511. — ([57]) Mackinstosh. B. Soc.

[P. LEBEAU.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

foresite, l'arrhénite, la sipylite sont des silicates complexes glucinifères. L'herderite est un fluophosphate de glucinium et de calcium renfermant environ 15 pour 100 de glucine ([58-59]). Enfin, l'hamlinite ([60]) est un fluophosphate d'alumine et de glucine.

En dehors de ces espèces minérales qui, pour la plupart, comptent le glucinium parmi leurs éléments constituants principaux, ce corps simple a encore été rencontré, dans certaines variétés de schistes de la Nouvelle-Écosse, par Phipson ([61]), dans les sables monazités par Boudouard ([62]). La présence de la glucine a été soupçonnée par Pomier dans les eaux d'Antiveille (Basses-Pyrénées). Mazade l'a caractérisée dans les eaux de Nérac, et Béchamp dans celle de Fumades, près d'Alais.

Historique. — A la suite d'une observation de Haüy sur la grande conformité de structure et de propriétés que présentaient le béryl et l'émeraude, alors considérés comme deux espèces minéralogiques différentes, Vauquelin ([16]) entreprit, en 1797, l'analyse de ces deux minéraux et réussit à les identifier. C'est dans le cours de ces recherches analytiques qu'il découvrit un nouvel oxyde métallique auquel il donna le nom de glucine, dérivé de γλυκυς pour rappeler la saveur sucrée de ses sels.

Après Vauquelin, un certain nombre de savants étudièrent les propriétés de la glucine et de ses composés. H. Davy ([66]) essaya vainement d'isoler le métal. Ce fut seulement en 1828 que Bussy ([67]) et Wöhler ([68]) réussirent à préparer le glucinium, presque simultanément, en réduisant son chlorure par le potassium. En 1855, Debray ([69]) substitua, dans cette préparation, le sodium au potassium et fit connaître les principales propriétés du métal.

On désigne aussi le glucinium sous le nom de beryllium. Quelques auteurs avaient en effet admis, pour le nouvel oxyde, le nom même du minerai.

Préparation. — Les procédés de préparation du glucinium sont basés sur la réduction des composés halogénés du glucinium par les métaux alcalins ou encore sur l'électrolyse de ces mêmes composés fondus avec les halogénés alcalins.

1° Procédés basés sur la réduction des composés halogénés par les métaux alcalins :

Procédé Debray. — Debray fait réagir, sur du sodium fondu, placé dans une nacelle formée d'un mélange d'alumine et de chaux, la vapeur de chlorure de glucinium. L'opération se fait dans un tube de verre placé

Ch. (2)-**41**-647-1884; Am. J. Sc. **27**-155-1884. — ([58]) Genth. Am. Phil. Soc. **21**-694-1884. — ([59]) Penfield et Harper. Am. J. Sc. **32**-107-1886. — ([60]) Hidden et Penfield. Am. J. Sc. **39**-511-1890. — ([61]) Phipson. Chem. N. **24**-99-1871. — ([62]) Boudouard. B. Soc. Ch. (3)-**19**-59-1898. — ([65]) Pomier. J. Pharm. Ch. (2)-**14**-199-1828. — ([64]) Mazade. C. R. **32**-685-1851. — ([65]) Béchamp. C. R. **62**-1088-1866. — ([66]) H. Davy. An. Ch. (1)-**75**-150-1810. — ([67]) Bussy. J. Pharm. Ch. (2)-**14**-486-1828; J. Chim. Méd. **4**-455-1828. — ([68]) Wohler. An. Ch. Ph. 2)-**39**-77-1828; An. Ph. Chem. Pogg. **13**-577-1828. — ([69]) Debray. An. Ch. Ph. (3)-**44**-15-1855.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

sur une grille à analyse. La réaction a lieu avec un grand dégagement de chaleur. Après refroidissement, on détache le contenu des nacelles, on épuise par l'eau et l'on extrait ainsi le glucinium sous forme de paillettes brillantes mélangées de petits globules.

Les autres procédés décrits ne diffèrent, de celui de Debray, que par le mode opératoire, ou par le choix des composés de glucinium employés. Menier [71] fait agir le sodium sur un mélange de chlorure de glucinium et de fluorure double de glucinium et de potassium dans un creuset d'alumine. Reynolds [72] opère la réduction du chlorure par le sodium et fond le produit obtenu sous une couche de chlorure de sodium dans un creuset de chaux. Nilson et Petterson [73] réduisent le chlorure par le sodium, dans un creuset de fer fermé par un bouchon à vis. Enfin Krüss et Moraht [74], employant le même appareil, préfèrent au chlorure, le fluorure double de glucinium et de potassium.

2° Procédés électrolytiques. — En 1895, Borchers [75] a proposé une préparation du glucinium consistant dans l'électrolyse d'un chlorure double de glucinium et d'ammonium, mais cette expérience ne donne pas de bons résultats. Warren [76] a breveté un procédé de préparation industrielle du glucinium: par l'électrolyse du bromure au moyen d'un courant de 8 ampères sous 12 volts. Mais le bromure de glucinium utilisé, dans ces conditions, était probablement impur, car les sels halogénés de glucinium ne conduisent pas le courant.

Lebeau [77] soumet à l'électrolyse, dans un creuset de nickel servant de pôle négatif, un fluorure double de glucinium et de sodium ou de potassium additionné d'un excès de fluorure de glucinium. L'électrode positive est une baguette de charbon graphitique. Le bain électrolytique est très facilement fusible (350°) et correspond sensiblement à la composition représentée par la formule $4GF^2NaF$. Le glucinium forme, le long de la paroi du creuset de nickel, un feutrage métallique non adhérent, constitué par des cristaux de glucinium pur, très brillants, que l'on isole facilement par des lavages à l'eau. On termine par un lavage à l'alcool absolu et l'on sèche dans le vide sur l'anhydride phosphorique. Plus récemment, Liebmann a breveté une préparation électrolytique du glucinium dans laquelle le bain est formé de combinaisons de glucinium additionnées de fluorure de calcium ou d'autres composés halogénés alcalins ou alcalino-terreux.

Propriétés physiques. — Le glucinium pur se présente en cristaux très brillants à éclat métallique et à contour hexagonal. Ces cristaux sont souvent accolés les uns aux autres ou bien superposés en piles (Lebeau) [77]. D'après Brœger et Flinck [79], ces cristaux appartiennent au système hexagonal.

— [71] Menier. B. Soc. Ch. (2)-**7**-405-1867. — [72] Reynolds. Ph. Mag. (5)-**3**-58-1877. — [73] Nilson et Petterson. An. Ch. Ph. (5)-**14**-426-1878. — [74] Krüss et Moraht. An. Chem. Pharm. Lieb. **260**-161-1890. — [75] Borschers. Z. Elecktr. **2**-39-1895. — [76] Warren. Chem. N. **70**-102-1894; **72**-310-1895. — [77] Lebeau. C. R. **126**-744-1898. — [78] Lieb-

[P. LEBEAU.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

La densité du glucinium cristallisé est 1,75 à 15° (Lebeau). Debray ([69]) avait donné, pour la densité du glucinium fondu, 2,1. Nilson et Peterson ([75]) ont trouvé, après corrections dues aux impuretés du métal, 1,64; enfin Humpidge ([80]) a obtenu 1,85 à 20°.

La chaleur spécifique, de 10 à 100°, est 0,4084 (Nilson et Peterson) ([75]). Humpidge ([80]) a fait une série de déterminations de la chaleur spécifique du glucinium qui lui ont montré que la valeur de cette dernière passait par un maximum à environ 470°. Entre 400° et 500° elle varie peu et serait 0,62. Enfin Reynolds ([72]) admet, pour la chaleur spécifique du glucinium, la valeur 0,651.

Le point de fusion du glucinium n'a pas encore été déterminé. Suivant Debray ([69]), le métal fond plus facilement que l'argent et il peut être forgé et laminé à froid.

Le spectre du glucinium est caractérisé, d'après Thalen ([81]) et quelques auteurs ([82 à 84]), par une raie bleue 4572,0 d'intensité 5 et une raie indigo 4488,5 d'intensité 5. Hartley ([85]), en examinant le spectre d'étincelle du chlorure, a reconnu 5 raies dans l'ultra violet :

$$\alpha = 3320{,}5; \quad 3130{,}2; \quad 2649{,}4; \quad 2495{,}2 \text{ et } 2477{,}7.$$

Pour une dilution inférieure à 0,000001 pour 100, la seconde et la dernière deviennent seules visibles (Hartley) ([86]). Soret ([87]) a observé que les solutions de chlorure de glucinium présentaient une faible fluorescence bleuâtre, sans donner cependant de spectre d'absorption, mais seulement un affaiblissement de l'ultra-violet.

Propriétés chimiques. — L'hydrogène ne se combine pas directement au glucinium.

Le fluor, le chlore et le brome l'attaquent avec incandescence en donnant les dérivés halogénés correspondants. L'iode réagit plus difficilement.

L'oxygène ou l'air sec n'altère point le glucinium. Chauffé, il brûle avec un vif éclat lorsqu'il est divisé. La température à laquelle il prend feu varie avec son état de division. Projeté dans la flamme d'un brûleur de Bunsen il fournit de brillantes étincelles (Lebeau) ([88]).

Debray ([69]) n'a pu combiner directement le soufre et le glucinium, cependant Wöhler ([68]) avait observé la formation de sulfure avec incandescence. Il faut attribuer cette différence d'action à la plus ou moins grande division du métal. Il se combine au sélénium et au phosphore (Wöhler) ([68]).

Le carbone, le bore, le silicium s'unissent au glucinium à haute température (Lebeau) ([88]).

Le glucinium donne, avec les métaux, des alliages que Lebeau a pu

MANN. Chem. Centr. Bl. 1096-1899. — ([79]) BRŒGER et FLINCK. B. Soc. Ch. (2)-**43**-561-1885. — ([80]) HUMPIDGE. Proc. Roy. Soc. **39**-1886. — ([81]) THALEN. An. Ch. Ph. (4)-**18**-228-1869. — ([82]) KIRCHHOFF. Abhand. Berl. Akad. 1861. — ([83]) BUNSEN. Z. anal. Chem. **15**-92-1876. — ([84]) LOCKYER. Proc. Roy. Soc. **27**-280-1878. — ([85]) HARTLEY. J. Chem. Soc. **43**-516-1883; B. Soc. Ch. (2)-**41**-642-1884; Jahresb. 346-1887. — ([86]) HARTLEY. Proc. Roy. Soc. **69**-285-1902. — ([87]) SORET. Ar. des Sc. Phys. et Nat. (2)-**63**-60-1878; (5)-**4**-94-1880. — ([88]) LEBEAU. An. Ch. Ph. (7)-**16**-457-1899. — ([89]) LEBEAU. C. R. **125**-1172-1897; B. Soc.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

préparer par voie indirecte. Il donne, notamment avec le cuivre, un alliage rappelant le bronze d'aluminium. Ces alliages de cuivre, de couleur variant du jaune d'or au blanc, suivant la teneur en glucinium, sont d'une grande sonorité (Lebeau) (88).

Les acides étendus et les solutions alcalines dissolvent rapidement le glucinium avec dégagement d'hydrogène. L'acide sulfurique concentré est réduit très facilement; l'acide nitrique fumant ne l'attaque que superficiellement. A chaud, les hydracides gazeux réagissent avec incandescence.

Le glucinium réagit sur les iodures alcooliques en donnant des composés organo-métalliques [Cahours (90), Lawroff (91)].

Caractères et analyse. — Le glucinium métallique peut être aisément dissous dans les acides, et par conséquent, il sera facile de le caractériser à l'état de solution saline.

Les sels de glucinium sont incolores et possèdent une saveur sucrée et une réaction acide. L'hydrogène sulfuré ne précipite pas leurs solutions, mais les sulfures alcalins fournissent un précipité blanc d'oxyde hydraté avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Les carbonates de potassium et de sodium en solution, ainsi que les lessives alcalines, donnent également un précipité blanc qui se dissout dans un excès de réactif. Avec le carbonate d'ammonium, il se forme un sel double soluble, mais la glucine est précipitée à l'ébullition. Le phosphate de sodium produit, en présence de phosphate d'ammonium, un précipité blanc cristallin.

Behrens (95) utilise, comme réaction microchimique, la formation d'un oxalate double de glucinium et de potassium cristallisé, qui se produit par addition d'oxalate de potassium en léger excès, à la solution de sulfate de glucinium. Il se présente en gros cristaux clinorhombiques très réfringents. Haushofer (94) forme le chloroplatinate. Streng (95) emploie l'acétate double d'uranyle et de sodium qui fait naître des cristaux rhomboédriques jaune pâle. Rössler (96) observe le phosphate ammoniaco-glucinique. Enfin, le sulfate de glucinium cristallise, d'après Reinsh, en donnant des ramifications en feuilles de fougères agissant sur la lumière polarisée.

Poids atomique. — Le poids atomique du glucinium a toujours été déterminé par l'analyse du sulfate, sel que l'on peut obtenir très pur et parfaitement cristallisé, et qui répond à la formule $SO^4Gl.4H^2O$. Les déterminations de Berzélius (98), Awdejew (99), Weeren (101), Debray (101),

Ch. (5)-**19**-54-64-1898. — (90) Cahours. An. Ch. Ph. (3)-**58**-22-1860; B. Soc. Ch. (2)-**20**-560-1873. — (91) Lawroft. B. Soc. Ch. (2)-**41**-548-1884. — (92) R. Häber et Kiesow. Z. ph. Chem. **27**-601-1898. — (93) Behrens. Encyclopédie Frémy : Analyse microchimique par Behrens et Bourgeois 29-1893. — (94) Haushofer. Mikroscop. Réact-Munschen 1885. — (95) Streng. Bericht der oberh Gesell fur Natur und Heilkunde, t. 22 et 26. — (96) Rössler. Z. anal. Chem. **17**-148-1878. — (97) Reinsch. B. Soc. Ch. (2)-**37**-525-1882. — (98) Berzélius. An. Phil. **5**-122-1815. — (99) Awdejew. An. Ph. Chem. Pogg. **56**-101-1842. — (100) Weeren. An. Ph. Chem. Pogg. **92**-103-1854. — (101) Debray. An. Ch. Ph. (3)-**44**-5-

[P. LEBEAU.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Klatzo ([102]), fournissent les nombres voisins de 9. Nilson et Petterson ([105]) ont trouvé 9,081. Brauner 1,07, Kruss et Moraht([104–105]) 9,028. Meyer et Seubert admettaient en 1885, pour Gl la valeur 9,05 et, plus récemment Richards ([106]) a trouvé 9,1, nombre adopté par la commission internationale des poids atomiques.

Valence. — La valence du glucinium a donné lieu à de nombreuses discussions; il est généralement considéré actuellement comme bivalent. La bivalence du glucinium permet de lui trouver une place dans la classification de Mendeleeff; aussi a-t-on cherché à multiplier les arguments pour l'établir. Les densités de vapeur du chlorure ([108 et 109]), de l'acétylacétonate ([110]), et de l'acétate de glucinium([168]) conduisent à la bivalence. La détermination de la chaleur spécifique du métal, pour des échantillons plus ou moins purs, a fourni des résultats en complète contradiction ([111–112 et 80]), suivant les auteurs. Rosenheim et Woge ont été conduits à admettre la bivalence du glucinium à la suite de leur étude des oxalates doubles de glucinium et des métaux alcalins, mais plus récemment Wyrouboff, par l'étude des mêmes composés, conclut à la trivalence. Ce savant avait d'ailleurs admis antérieurement cette trivalence du glucinium par suite de l'isomorphisme, des silicotungstate de glucinium et d'aluminium. Enfin, nous ajouterons que le carbure de glucinium, comme le carbure d'aluminium, donne avec l'eau du méthane pur, propriété que ne possède jusqu'ici aucun carbure de métal bivalent.

FLUORURE DE GLUCINIUM $GlF^2 = 47,1$ Gl : 19,52 ; F : 80,67

Historique. — Berzélius ([112]) a considéré, comme étant du fluorure de glucinium, le résidu provenant de la dessiccation de la solution résultant de l'action de l'acide fluorhydrique sur la glucine. Lebeau ([115]) a montré que le produit que l'on obtient de cette façon est un mélange de fluorure et d'oxyfluorure, et a décrit un mode de préparation du fluorure de glucinium pur.

Préparation. — On décompose, par la chaleur, dans un courant de gaz carbonique sec, le fluorure double de glucinium et d'ammonium $GlF^2.2AsH^4F$ préalablement desséché dans le vide sur l'anhydride phosphorique. Le sel est placé dans une nacelle de platine, disposée dans un tube de même métal, traversé par le courant gazeux. On chauffe progressivement jusqu'au rouge vif et l'on maintient cette température une

1855. — ([102]) Klatzo. J. prakt. Chem. **106**-227-1869. — ([105]) Nilson et Petterson. Ber. Chem. Gesell. 987-1884. — ([104]) Krüss et Morhatt. Ber. Chem. Gesell. 2556-1890. — ([105]) Krüss et Morath. An. Chem. Pharm. Lieb. **260**-161-1890. — ([106]) Richards. Am. Chem. J. **20**-245-1898. — ([107]) Brauner. Ber. Chem. Gesell. **11**-872-1878. — ([108]) Nilson et Petterson. C. R. **98**-988-1884. — ([109]) Humpidge. Proc. Roy. Soc. **39**-1-1886. — ([110]) A. Combes. C. R. **119**-1221-1894. — ([111]) Nilson et Petterson. C. R. **86**-823-1878; **91**-168-1880. — ([111 *a*]) Rosenheim et Woge. Z. anorg. Chem. **15**-309-1897. — ([112]) Reynolds. Ph. Mag. (5)-**3**-58-1877; B. Soc. Ch. (2)-**28**-161-1877. — ([112 *a*]) Wyrouboff. B. Soc. Min. **25**-71-1901. — ([112 *b*]) Berzélius. An. Ph. Chem. Pogg. **8**-187-1826. — ([115]) Lebeau. C. R. **126**-1418-1898. — ([114]) H. Rose.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

heure environ. Le produit restant, après refroidissement dans le gaz carbonique, est le fluorure de glucinium pur (Lebeau) [115].

Propriétés. — Le fluorure de glucinium pur est un produit fondu ayant l'aspect et la transparence du verre $D_{15} = 2{,}01$. Ce fluorure fond en passant par l'état visqueux, mais devient très fluide vers 800°. Il se volatilise notablement à cette température, en donnant un dépôt blanc cristallisé très déliquescent. Il est très soluble dans l'eau. Il se dissout dans l'alcool absolu et dans l'alcool éthéré en petite quantité, mais est déjà très soluble dans l'alcool à 90°.

Le fluorure de glucinium ne semble pas se combiner avec l'acide fluorhydrique anhydre dans lequel il est insoluble. Il est sans action sur la plupart des métalloïdes; l'oxygène le décompose à chaud en donnant un oxyfluorure. Les métaux alcalins et le magnésium le réduisent facilement (Lebeau) [115].

CHLORURE DE GLUCINIUM $GlCl^2 = 80$ (Gl : 11,37; Cl : 88,62)

Historique. — Le chlorure de glucinium anhydre $GlCl^2$, paraît avoir été préparé pour la première fois par H. Rose [114] par l'action du chlore sur le mélange d'oxyde et de charbon. Bussy [67], Wöhler [68] et plus tard Debray [69], l'utilisèrent pour la préparation du métal et firent connaître ses principales propriétés.

Préparation. — Le chlorure de glucinium se prépare par l'action du chlore sec, sur un mélange intime de glucine et de charbon chauffé au-dessus du rouge. Il est avantageux, d'opérer sur des matières parfaitement desséchées. On peut employer directement l'émeraude pour cette préparation. Le chlorure de silicium, relativement très volatil, s'élimine facilement; quant au chlorure d'aluminium, il peut également se séparer par volatilisation du chlorure de glucinium qui reste dans les parties les plus chaudes de l'appareil. [Awdejew [115], Debray [116]]. Lebeau [117] obtient du chlorure de glucinium très pur, par la méthode de Moissan : l'action du chlore ou de l'acide chlorhydrique sec, sur le carbure de glucinium.

Propriétés. — Le chlorure de glucinium est un produit blanc, fumant à l'air, très altérable sous l'action de l'humidité. Il fond de 585 à 617°, suivant Carleton Williams [116a]; à 440° environ, d'après Lebeau [117], en donnant un liquide incolore qui ne conduit pas le courant (Nilson et Petterson) [75]. Il se volatilise facilement en donnant des aiguilles cristallines brillantes. Sa densité de vapeur est suivant Nilson et Petterson [120] 2,733 à 635°; 2,714 à 785° d'après Humpidge. Le poids moléculaire, déduit de cette densité, correspond à $GlCl^2$. La densité théorique serait en effet 2,76. Par ébullioscopie, Rosenheim et Woge [117a] ont trouvé aussi le poids moléculaire correspondant à $GlCl^2$.

An. Ph. Chem. Pogg. **9**-59-1827. — [115] Awedjew. An. Ch. Ph. (5)-**7**-156-1843; An. Ph. Chem. Pogg. **56**-100-1893. — [116] Debray. An. Ch. Ph. (3)-**44**-22-1855. — [116 a] Carleton Williams. J. Chem. Soc. **37**-125-1880. — [117] Lebeau. An. Ch. Ph. (7)-**16**-460-1899. — [117 a] Rosenheim et Woge. Z. anorg. Chem. **15**-285-1897. — [118] Atterberg. Kongl. Sv.

[P. LEBEAU.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Au contact de l'eau, le chlorure de glucinium s'hydrate avec dégagement de chaleur. La solution qui résulte de cette action de l'eau, comme d'ailleurs celle que l'on obtient en dissolvant la glucine dans l'acide chlorhydrique, abandonne, par évaporation dans le vide, des cristaux de l'hydrate $GlCl^4 4H^2O$ [Atterberg[118]), Awdejew[115]), Debray[116])].

Le chlorure de glucinium se dissout dans l'alcool absolu et dans l'éther avec lequel il donne la combinaison $GlCl^2 2[(C^2H^5)^2O]$, Atterberg[118]). Mais il est à peu près insoluble dans la benzine, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et le chloroforme (Lebeau)[117]).

L'hydrogène sulfuré et le soufre transforment le chlorure de glucinium en sulfure (Lebeau)[117]).

Le gaz ammoniac et l'hydrogène phosphoré s'y combinent, ainsi que les ammoniaques composées et les bases pyridiques (Lebeau)[117]). Renz[119]) a préparé le composé avec la quinoléine : $GlCl^2(C^9H^7Az)^2 + H^2O$. Weinland et Schlegelmilch[122]) ont obtenu une combinaison avec le chlorure d'iode $2ICl^3.GlCl^2.8H^2O$. Avec le chlorure platinique, il donne le chloroplatinate $PtCl^4.GlCl^2.9H^2O$ qui, à 100°, perd 5 molécules d'eau (Thomsen)[125]). D'après Welkow[124]), ce chloroplatinate renferme seulement 8 molécules d'eau.

BROMURE DE GLUCINIUM $GlBr^2 = 169{,}02$ (Gl : 5,58; Br : 94.61)

Préparation. — Le bromure de glucinium a été obtenu par Wöhler[68]), dans l'action de la vapeur de brome sur le métal. Il peut se préparer aussi, comme le chlorure, par l'action de la vapeur de brome sur un mélange de glucine et de charbon. Lebeau[117]) fait réagir le brome ou l'acide bromhydrique gazeux sur le carbure de glucinium.

Propriétés. — Le bromure de glucinium forme de beaux cristaux incolores fusibles vers 490°. A cette température, il se sublime déjà notablement (Lebeau)[117]). Densité de vapeur à 608°, 6,487. Densité théorique pour $GlBr^2$, 8,76 (Humpidge)[80]).

Il se décompose, au contact de l'eau, avec dégagement de chaleur, en donnant une solution de bromure hydraté que l'on peut obtenir en dissolvant la glucine dans l'acide bromhydrique aqueux [Atterberg[118]), Berthemot[125])].

L'alcool absolu le dissout et fournit avec lui, comme avec le chlorure, une combinaison cristallisée. Il possède, d'ailleurs, la plupart des propriétés chimiques indiquées pour le chlorure (Lebeau)[117]).

IODURE DE GLUCINIUM $GlI^2 = 262{,}8$ (Gl : 5,46; I : 96,55)

Historique. — Wöhler[68]), puis Debray[116]) ont signalé la formation

Vetensk. Akad. Handlingar 12-1873 et 52-1875; B. Soc. Ch. (2)-**19**-497-1873; **21**-157-1874; **24**-558-1875. — [119]) Renz. Z. anorg. Chem. **36**-100-1905. — [120]) Nilson et Petterson. C. R. **98**-988-1884; Ber. Chem. Gesell. **17**-994-1884. — [121]) Humpidge. Chem. N. **51**-121-1885. — [122]) Weinland et Schlegelmich. Z. anorg. Chem. **30**-154-1902. — [125]) Thomsen. B. Soc. Ch. (2)-**15**-50-1871. — [124]) Welkow. Ber. Chem. Gesell. **7**-805-1874. — [125]) Berthemot. An. Ch.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

de l'iodure de glucinium dans l'action de l'iode sur le métal, mais ils ne firent pas l'étude de ce composé. Lebeau [117] a pu l'obtenir pur en faisant réagir le gaz iodhydrique sur le carbure de glucinium, et a fait connaître ses principales propriétés.

Préparation. — Pour préparer l'iodure de glucinium, on dispose un tube de verre de Bohême de 2^{cm} de diamètre environ sur une petite grille à analyse. Le tube doit avoir une longueur égale à deux fois celle de la grille, la partie non chauffée servant à la condensation du produit. On place, dans la partie du tube située sur la grille, le carbure de glucinium, et l'on fait passer un courant de gaz iodhydrique sec; on élève progressivement la température jusqu'au rouge cerise. L'attaque du carbure se produit régulièrement, l'iodure distille et se condense dans la partie froide du tube en un feutrage de cristaux incolores. Si le carbure employé contient des traces de fer, l'iodure est légèrement coloré en jaune, on le distille alors dans un courant de gaz carbonique sec, l'iodure de fer est entraîné au début de la distillation (Lebeau) [117].

Propriétés. — L'iodure de glucinium se présente en cristaux incolores très altérables à l'air humide. $D_{15^0} = 4{,}20$; PF. 510°; PE. 585° – 594° (Lebeau) [117]. Ce composé est insoluble dans la benzine, le toluène, l'essence de térébenthine. Il se dissout en petite quantité dans le sulfure de carbone.

Le fluor et le chlore réagissent à froid, avec incandescence. Le cyanogène fournit, au-dessous du rouge, une matière blanche moins volatile que l'iodure et présentant les caractères d'un cyanure.

L'iodure de glucinium brûle dans l'oxygène au-dessous du rouge. Le soufre le transforme en sulfure. Avec le phosphore, on obtient un phosphure de glucinium.

Les métaux alcalins et le magnésium le réduisent facilement en donnant le métal. L'aluminium, le cuivre, l'argent et le mercure sont sans action à la température de ramollissement du verre.

L'eau décompose violemment l'iodure de glucinium en donnant un hydrate soluble. Le gaz hydrogène sulfuré ne réagit pas à la température ordinaire, mais le convertit en sulfure si l'on élève la température. Le gaz ammoniac est absorbé à froid en fournissant une poudre blanche moins altérable répondant à la formule $2GlI^2.3AzH^3$. Mais l'absorption de l'ammoniac ne s'arrête pas là, et une nouvelle quantité de ce gaz peut être fixée par l'intervention d'une élévation de température ou par un contact prolongé (Lebeau) [117].

L'iodure de glucinium réagit sur un très grand nombre de composés organiques. Il donne avec les amines et les bases pyridiques des composés cristallisés (Lebeau) [117].

L'iodure de glucinium forme des composés doubles, avec l'iodure de bismuth (Welkow) [124] et l'iodure de plomb (Mosnier) [125 a].

Ph. (2)-44-394-1850. — [125 a] Mosnier. An. Ch. Ph. (7)-12-415-1897. — [126] Klatzo. J.

[P. LEBEAU.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

OXYDE DE GLUCINIUM GlO = 25,1 (Gl : 19,52 ; O : 80.67)

Historique. — Nous avons fait connaître à propos de l'histoire du glucinium, dans quelles circonstances Vauquelin avait découvert l'oxyde de glucinium, ou glucine. Après lui, de nombreux savants sont venus enrichir, par leurs observations, l'histoire de cet oxyde, et ont fait connaître des procédés d'extraction de la glucine, des minerais glucinifères.

Préparation. — L'émeraude, étant de beaucoup le plus abondant et le moins coûteux des minéraux renfermant du glucinium, a été surtout utilisé.

Traitement de l'émeraude. — L'émeraude est un silicate, riche en silice, inattaquable par les acides minéraux, sauf l'acide fluorhydrique, par suite, son traitement est relativement pénible.

On peut classer les procédés qui ont été décrits en deux groupes principaux, comprenant : 1° les procédés dans lesquels on a rendu le silicate attaquable par l'eau ou les acides au moyen d'une fusion préalable avec un oxyde métallique. A cet effet, on a proposé l'emploi des carbonates et hydrates alcalins ([116–126 à 131]), de la chaux ([132–140]), de l'oxyde de plomb ([135]), du peroxyde de manganèse ([135]), du carbure de calcium ([117]) ; 2° les procédés basés sur l'élimination de la silice sous forme de composé volatil, chlorure ([116]) ou fluorure de silicium. Pour l'élimination à l'état de fluorure, on procède à l'attaque du minerai par l'acide fluorhydrique aqueux, ou mieux, un fluorure acide ([154–158]), ou par l'acide fluorhydrique naissant, résultant de l'action de l'acide sulfurique, sur le mélange d'émeraude et de fluorure de calcium. Ce dernier mode d'attaque, préconisé par Wöhler, puis par Scheffer, est surtout avantageux si le mélange a été préalablement fondu (Lebeau) ([117]). Nous le décrirons à titre d'exemple :

On chauffe au four à vent, dans un grand creuset de plombagine, 5 à 6 kilogrammes d'un mélange de 1 partie d'émeraude et 2 parties de fluorure de calcium. Lorsque la masse est en fusion, on la coule par petites portions dans l'eau. Elle se solidifie en restant poreuse et facile à pulvériser. La matière en poudre est attaquée par l'acide sulfurique concentré. L'attaque commence à froid, on la termine en chauffant au bain de sable. On arrête lorsque les fumées blanches d'acide sulfurique se dégagent abondamment. On projette alors le résidu, par petites portions dans l'eau, il se forme un dépôt blanc de sulfate de chaux et une solution limpide contenant des sulfates de glucinium, d'aluminium et de fer. C'est généralement à un semblable mélange que l'on arrive quelle que soit la méthode suivie. On peut en isoler la glucine de la façon suivante :

prakt. Chem. **106**-227-1868. — ([127]) Nilson et Petterson. Acta. Soc. Sc. Upsaliensis (3)-X-1879. — ([129]) Jov. Am. J. Sc. (2)-**36**-83-1863. — ([130]) Warren. Chem. N. **72**-310-1894. — ([131]) Hart. J. Chem. Soc. **17**-604-1895. — ([132]) Berthier. An. Ch. Ph. (2)-**50**-371-1832. — ([135]) Joy. Am. J. Sc. (2)-**36**-85-1863. — ([134]) Gibbs. Am. J. Sc. (2)-**37**-555-1864. — ([135]) J. Gibson. J. Am. Chem. Soc. **63**-909-1895. — ([136]) Weeren. An. Ph. Chem. Pogg. **92**-105-1854. — ([137]) Krüss et Morath. Ber. Chem. Gesell. **23**-727-1890. — ([138]) Böttinger. An. Chem. Pharm.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

La liqueur acide, chaude, est saturée par du carbonate de potassium, et on laisse ensuite refroidir, on obtient un premier dépôt d'alun que l'on sépare. On ajoute ensuite une quantité suffisante de sulfate de potassium pour éliminer, aussi sous forme d'alun, la majeure partie de l'alumine. Les eaux mères sont rendues alcalines par l'ammoniaque et le précipité lavé est abandonné pendant plusieurs jours avec une solution concentrée de carbonate d'ammonium. La glucine entre en solution en même temps qu'une petite quantité d'alumine et de fer. Par l'ébullition, on précipite le glucinium à l'état de carbonate basique hydraté, renfermant encore de l'alumine et du fer. Par calcination, on obtient de la glucine renfermant par suite ces deux impuretés.

Les autres minéraux glucinifères n'ont été utilisés qu'exceptionnellement; le leucophane peut être directement attaqué par l'acide sulfurique ([136–137]).

Purification. — La glucine brute, provenant des divers traitements, contient toujours un peu d'alumine et d'oxyde de fer. Un certain nombre de réactions, utilisées dans le but d'effectuer la séparation de ces impuretés, peuvent servir à une séparation grossière, lors du premier traitement, mais ne sauraient convenir pour une purification finale. Telles sont les réactions basées sur la précipitation de l'alumine à l'état de sulfite basique ([132–138]), ou encore, la précipitation de cet oxyde sous forme de sulfate basique par le zinc (Debray) ([116]). Le sulfhydrate d'ammoniaque, ajouté en petite quantité à la solution de glucine dans le carbonate d'ammoniaque, permet l'élimination du fer [Schaffgotsch ([140]), Gmelin ([139])]; la digestion de cette même solution avec un peu d'hydrate de glucinium entraîne aussi la précipitation de ce métal (Toczinski) ([141]).

La séparation de l'oxyde de fer et de l'alumine peut être obtenue d'une façon complète d'après Lebeau, en opérant de la façon suivante. Le carbonate de glucinium impur est redissous dans l'acide nitrique en léger excès, et la solution étendue et limpide est additionnée d'une petite quantité de ferrocyanure de potassium, qui précipite le fer. On filtre et l'on enlève le ferrocyanure de potassium au moyen d'une solution d'azotate de cuivre. Cette dernière impureté est éliminée par un courant d'hydrogène sulfuré. Pour séparer l'alumine, on précipite la solution de glucine, après avoir chassé l'hydrogène sulfuré, par un excès d'ammoniaque, et l'on abandonne pendant plusieurs jours le précipité dans le liquide même où il a été formé. Le précipité, d'abord gélatineux, diminue de volume, l'alumine subit une polymérisation et devient insoluble dans le carbonate d'ammoniaque. On lave par décantation et l'on ajoute de l'ammoniaque pure, puis l'on fait passer un courant de gaz carbonique; la glucine se dissout dans le carbonate formé, on maintient un excès d'ammoniaque libre. Par ébullition de la solution ainsi obtenue et ensuite cal-

Lieb. **51**-397-1844. — ([139]) Gmelin. An. Ph. Chem. Pogg. **50**-175-1840. — ([140]) Schaffgotsch. An. Ph. Chem. Pogg. **50**-83 et 183-1840. — ([141]) Toczinski, B. Soc. Ch. (2)-**16**-254-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

cination du carbonate précipité, on obtient de la glucine anhydre très pure (Lebeau) [117].

Plus récemment Wyrouboff [142] a fait connaître un procédé de séparation de la glucine des oxydes de fer et d'aluminium, basé sur l'insolubilité de l'oxalate double de glucinium et de potassium. La solution, provenant de l'action de l'acide chlorhydrique sur le résultat de la fusion de l'émeraude avec la potasse caustique, est évaporée à sec pour séparer la silice et additionnée, après concentration, d'oxalate de potassium. Il se produit un précipité cristallin qui renferme la glucine, sans aucun mélange de fer ou d'alumine.

Enfin nous mentionnerons, comme autres modes de séparation, l'emploi du nitroso β. napthol qui précipite complètement le fer sans entraîner de glucinium (Atkinson et Smith) [143] : l'action d'un mélange de chlore et de gaz chlorhydrique, sur les deux oxydes, permet aussi l'élimination du fer à l'état de chlorure [144] ; enfin le chlorure de glucinium est soluble dans l'éther, alors que le chlorure d'aluminium est insoluble (Havens) [145]. Classen [146] sépare le fer du glucinium par électrolyse en présence d'oxalate d'ammonium, il se produit du carbonate d'ammonium qui maintient la glucine en solution.

Propriétés physiques. — La glucine est une poudre blanche insipide. D = 2,967 (Ekeberg) [147], 3,027 à 3,096 (H. Rose) [148], 3,016 (Nilson et Petterson) [149]. Soumise à l'action de la chaleur, la glucine ne paraît pas subir de polymérisation. Sa densité n'augmente pas sensiblement, ainsi qu'il résulte des déterminations de Lebeau [150] :

Glucine anhydre préparée à 440°.	$D_0 = 3,012$
Glucine calcinée vers 1000°.	$D_0 = 3,010$
Glucine cristallisée par volatilisation.	$D_0 = 3,015$
Glucine fondue.	$D_0 = 3,025$

Antérieurement, Ebelmen [151] avait trouvé pour la glucine cristallisée : D = 3,02 et 3,06 ; H. Rose [148], $D_{90} = 3,021$ et Grandeau [152], $D_{140} = 3,18$.

La glucine est infusible au chalumeau oxhydrique, mais se volatilise déjà à cette température (Caron) [153]. Au four électrique, elle peut être fondue et distillée. Elle se condense en une poussière cristalline dans laquelle on distingue de petits cristaux hexagonaux (Lebeau) [150]. La glucine cristallisée appartient au système hexagonal. Elle est isomorphe avec l'oxyde de zinc et l'alumine. Ebelmen [154] l'a obtenue sous cette forme par calcination à haute température du mélange de silicate de glucinium et de carbonate de potassium. Debray [155] l'a reproduite par l'action du

1871. — [142] Wyrouboff. B. Soc. Min. 1902 ; B. Soc. Ch. (5)-**27**-733-1902. — [143] Atkinson et Smith. Am. Chem. Soc. **17**-688-1895. — [144] Havens et Warf. Am. J. Sc. **8**-217-1899. — [145] Havens. Am. J. Sc. **4**-111-1897. — [146] Classen. B. Soc. Ch. (2)-**37**-525-1882. — [147] Ekeberg. Ph. Mag. (1)-**14**-346-1802. — [148] H. Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **74**-433-1848. — [149] Nilson et Petterson. C. R. **91**-232-1880. — [149 a] Crookes. An. Ch. Ph. (5)-**23**-559-1881. — [150] Lebeau. C. R. **123**-818-1896. — [151] Ebelmen. Jahresb. **4**-15-1851. — [152] Grandeau. An. Ch. Ph. (6)-**8**-213-1886. — [153] Caron. C. R. **66**-850-1868. — [154] Ebelmen. C. R. **32**-710-1851. — [155] Debray. Ch. Ph. (3)-**44**-15-1855. — [156] Winkler. Ber. Chem.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

sulfate de potassium sur le sulfate de glucinium à haute température. Grandeau [152] a également réussi à la préparer, sous cet état, en employant le phosphate de glucinium au lieu du sulfate.

La glucine cristallisée raye le quartz et l'émeraude, mais n'entame pas le rubis [Ebelmen [151], Lebeau [150]]. Sa chaleur spécifique est 0,247 entre 0 et 100° (Nilson et Petterson) [149].

La glucine donne, dans le vide de Crookes, une belle phosphorescence bleue (Crookes) [149a].

Propriétés chimiques. — La glucine présente une activité chimique plus ou moins grande suivant qu'elle a été préparée à plus ou moins haute température. Elle est irréductible par l'hydrogène.

En opérant avec un oxyde préparé à 440°, Lebeau [150] a constaté que la glucine n'est pas attaquée par le fluor, le chlore, le brome et l'iode, ni par les métalloïdes de la seconde et de la troisième famille. Le carbone, le silicium et le bore la réduisent à la température du four électrique.

Le potassium, le sodium, l'aluminium, le magnésium ne la décomposent pas (Lebeau) [117]. Winkler [156] avait indiqué la formation d'un hydrure de glucinium lorsque l'on maintient, au rouge, un mélange de glucinium et de magnésium. Lebeau [117] n'a pu obtenir ce résultat et a constaté que la glucine ne subissait aucune réduction dans ces conditions. Suivant Franck [157], l'aluminium fournit avec la glucine à haute température des alliages.

Les hydracides gazeux n'attaquent pas la glucine au rouge. La vapeur de tétrachlorure de carbone attaque la glucine vers 900 à 1000° en donnant du chlorure de glucinium, du chlore et de l'éthane hexachloré (Lebeau). La solution de gaz chlorhydrique la dissout lentement à l'ébullition, même après avoir été calcinée et surtout si elle est finement pulvérisée, l'attaque est encore plus lente avec l'acide azotique. Avec l'acide sulfurique, la glucine donne, à chaud, le sulfate anhydre SO^4Gl. Ce dernier ne se dissout qu'après une ébullition prolongée (Lebeau) [117].

La glucine calcinée ne se dissout pas dans les sels ammoniacaux (Rose) [158]. Elle ne serait pas soluble dans la potasse fondue (Atterberg) [159].

Hydrates d'oxyde de glucinium. — On connaît plusieurs degrés d'hydratation de la glucine. L'hydrate normal $GlO + H^2O$ ou $Gl(OH)^2$ se produit lorsque l'on porte à l'ébullition une solution potassique de glucine obtenue, en reprenant par l'eau le produit de la fusion de la glucine avec la potasse caustique [Atterberg [118], Weeren [160]]. Cet hydrate est séché à 100°. C'est une poudre blanche soluble dans les acides minéraux. Les 4/5 de l'eau sont éliminés à 215°-220° (Van Bemmelen) [161]. D'après Gmelin, il ne serait pas soluble dans les solutions de carbonate d'ammonium ni dans les lessives alcalines.

Gesell. **24**-1972-1891. — [157] Franck. Chem. Zeit. **22**-236-1898. — [158] H. Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **96**-209-1855. — [159] Atterberg. B. Soc. Ch. (2)-**21**-157-1874. — [160] Weeren. An. Ph. Chem. Pogg. **92**-91-1854. — [161] Van Bemmelen. B. Soc. Ch. (2)-**39**-514-1883. —

[P. LEBEAU.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

La précipitation des sels de glucinium, par l'ammoniaque, fournit un hydrate plus riche en eau : $3\,Gl(OH)^2\,7\,H^2O$ (Atterberg) [118]. Suivant Van Bemmelen [161], l'ammoniaque donne, avec la solution de sulfate de glucinium, un précipité gélatineux qui a pour formule $GlO,1,47\,H^2O$. Ce précipité, abandonné à l'air humide, peut fixer $4\,H^2O$. Soumis à la dessiccation à 50°, il présente une composition correspondant à $GlO,1,57\,H^2O$; à 125° à $GlO1,08\,H^2O$ et à 150°-200° à GlO,H^2O. D'autres auteurs [148-150] ont admis que la dessiccation du précipité sur la chaux ou l'acide sulfurique conduisait à l'hydrate $3\,Gl(OH)^2\,H^2O$.

L'hydrate de glucinium gélatineux est soluble dans les lessives alcalines, dans les sels ammoniacaux [Berzelius [162], Debray [163], Rose [164]]. La glucine ne se dissout pas dans l'ammoniaque et dans les amines (Rentz) [165].

L'hydrate de glucinium est facilement soluble dans les acides minéraux, à peu près insoluble dans l'eau chargée de gaz carbonique (Sestini) [166] et insoluble dans l'acide cyanhydrique (Toczinski) [167]. L'acide acétique le dissout en donnant une masse gommeuse qui, reprise par l'acide acétique cristallisable, abandonne un composé cristallin répondant à la formule $(CH^3CO^2)^3Gl^4O$; les homologues supérieurs de l'acide acétique fournissent des dérivés analogues (Urbain et Lacombe) [168].

Le carbonate de baryte ne précipite pas l'hydrate de glucinium de ses solutions (Kobell) [169]. Prudhomme [170] a constaté que la glucine hydratée gélatineuse ne fixait pas les matières colorantes comme l'alumine.

Combinaisons du glucinium avec l'oxygène et les halogènes. — Les solutions aqueuses des composés halogénés du glucinium ont la propriété de dissoudre de la glucine pour donner naissance à des corps basiques. Les composés chlorurés :

$$3GlCl^2.2Gl(OH)^2 ;\quad GlCl^2\,2Gl(OH)^2\,30H^2O$$

ont été décrits par Atterberg [150] et Berzelius [162].

Ordway [171] a signalé un oxybromure et un oxyiodure.

Lebeau [117] a obtenu, par voie sèche, l'oxyfluorure $5GF^2.2GlO$, en maintenant en fusion, à 800°, au contact de l'air, le fluorure anhydre GF^2.

Les sels oxygénés de la première famille des métalloïdes ont été peu étudiés. Quelques-uns de ces composés ont été préparés par Atterberg [118 et 159] et par Marignac [172].

Combinaison du glucinium et du soufre. — Wöhler [68] a obtenu un sulfure de glucinium dans l'action directe du soufre sur le métal. Lebeau a pu le préparer en faisant réagir le soufre ou l'hydrogène sulfuré

[162] Berzélius. J. Chem. Ph. Schweig. **15**-296-1815; An. Ph. Chem. Pogg. **8**-187-1826. — [163] Debray. An. Ch. Ph. (3)-**44**-16-1855. — [164] H. Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **96**-209-1855; **83**-143-1851. — [165] Rentz. Ber. Chem. Gesell. **36**-2751-1903. — [166] Sestini. Gazzet. ch. ital. **20**-313-1891. — [167] Toczinski. B. Soc. Ch. (2)-**16**-254-1871. — [168] Urbain et Lacombe. C. R. **133**-874-1901; **134**-772-1902. — [169] Kobell. J. prakt. Chem. **1**-92-1834. — [170] Prudhomme. B. Soc. Ch. (3)-**13**-509-1895. — [171] Ordway. Am. J. Sc. (2)-**26**-205-1858. — [172] Marignac. An. Ch. Ph. (4)-**30**-45-1873. — [173] Fremy. An. Ch. Ph. (3)-**38**-326-1853.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

sur les chlorures, bromures et iodures de glucinium. C'est un composé blanc décomposable par l'eau (Lebeau) [117]. Fremy [173] n'a pu l'obtenir dans l'action du sulfure de carbone sur la glucine.

Hyposulfite de glucinium $S^2O^3Gl.11H^2O$. — Sel préparé par Faktor [173 a].

Sulfite de glucinium SO^3Gl. — Ce sel, décrit par Atterberg [113 et 174] et d'autres auteurs [175 à 177], se produit dans l'action d'une solution de gaz sulfureux dans l'alcool absolu sur la glucine récemment précipitée. Il forme des tables hexagonales, incolores, décomposables par l'eau. Sous l'action de la chaleur, il se détruit en laissant un résidu de glucine.

La solution aqueuse de gaz sulfureux fournit, avec la glucine, des sels basiques. $SO^3Gl.GlO$; $3SO^3Gl.GlO$. [Atterberg [174], Kruss et Morath [175]]; $2SO^3Gl9Gl(OH)^2 6H^2O$ (Seubert et Ellen).

Dithionate de glucinium S^2O^6Gl. — Masse gommeuse résultant de la double décomposition entre le dithionate de baryum et le sulfate de glucinium [Atterberg [118], Marignac [172], Klüss [178]].

Sulfates de glucinium SO^4Gl. — Le sel anhydre résulte de la dessiccation de l'hydrate $SO^4Gl.4H^2O$, ou mieux de l'action de la glucine sur l'acide sulfurique concentrée (Lebeau) [117]. Densité 2,443 (Nilson et Petterson) [179]. Chaleur spécifique, 0,1978. La chaleur le décompose au rouge en glucine, anhydride sulfureux et oxygène (Debray) [69].

Le sulfate hydraté $SO^4Gl.4H^2O$ cristallise par concentration de la solution de glucine dans l'acide sulfurique étendu. Il forme de beaux cristaux octaédriques dérivés du prisme droit à base carrée [69 à 162 et 179 à 182].

Densité : 1,725 (Topsoë) [182], 1,713 (Nilson et Petterson) [179], 1,6743 à 22° (Stallo) [183].

L'eau dissout environ son poids de sulfate de glucinium hydraté à la température de 14°. L'alcool aqueux (Thomsen) [184] le dissout, en proportion notable (Debray) [69]. Il se déshydrate complètement à 180° (Atterberg) [118].

Un autre hydrate se rattachant au type des sulfates magnésiens : SO^4Gl7H^2O a été décrit par Klatzo [185], Atterberg [118] et Marignac [172].

Le sulfate de glucinium donne facilement des sels basiques par l'action d'un excès d'oxyde ou de carbonate sur sa solution. Les composés : $SO^4Gl(OH)^2 2H^2O$; $SO^4Gl2Gl(OH)^2 + 2H^2O$ et $SO^4Gl8Gl(OH)^2 6H^2O$ ont été préparés par Berzélius [162] et Atterberg [118 et 186].

— [173 a] Faktor. Pharm. Post. **34**-485-1901. — [174] Atterberg. B. Soc. Ch. (2)-**24**-358-1875. — [175] Kruss et Morath. Ber. Chem. Gesell. 754-1890. — [176] Böttinger. An. Chem. Pharm. Lieb. **51**-399-1844. — [177] Berthier. An. Ch. Ph. (2)-**50**-371-1832. — [177 a] Seubert et Elten. Z. anorg. Chem. **4**-44-1893. — [178] Klüss. B. Soc. Ch. (3)-**2**-13-1889. — [179] Nilson et Petterson. Ber. Chem. Gesell. 1451-1880; C. R. **91**-232-1880. — [180] Kruss et Morath. Ber. Chem. Gesell. 2553-1890. — [181] Awdejew. An. Ph. Chem. Pogg. **56**-101-1842. — [182] Topsoë. Sitz. Akad. Wien. (2)-**66**-2-1872. — [183] Stallo. Table of specif. gravity. Clarke. New-York 79-1880. — [184] Thomsen. J. prakt. Chem. (2)-**17**-177-1878. — [185] Klatzo. J. prakt. Chem. **106**-227-1869. — [186] Atterberg. B. Soc. Ch. (2)-**19**-497-

[P. LEBEAU.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Combinaisons du glucinium avec le sélénium et l'oxygène. — Les séléniles de glucinium ont été étudiés par Berzélius[162]) et Muspratt, Atterberg[118 et 186]) et Nilson[188]). Le sel neutre forme une masse gommeuse ; on connaît des sels basiques et des sels acides.

Le séléniate $SeO^4Gl^2.4H^2O$ se présente en cristaux transparents appartenant au système rhomboïdal droit. Quoique cristallisant dans un autre système que le sulfate, il forme, avec lui, des mélanges isomorphes (Topsoë)[187]).

Combinaisons du glucinium avec le tellure et l'oxygène. — Les tellurites et tellurates de glucinium ont été peu étudiés. Ils sont décrits par Berzelius[189]), comme des précipités blancs volumineux résultant de l'action des sels alcalins correspondants sur les sels de glucinium solubles.

Azotite de glucinium. — L'azotite $(AzO^2)^2Gl$ serait, d'après Fritz Vogel[190]), un composé très instable.

Azotate de glucinium $(AzO^3)^2Gl.3H^2O$. — Ce sel s'obtient, par double décomposition, entre une solution de sulfate de glucinium et une solution d'azotate de baryum (Joy)[191]). Il est très facilement décomposé par la chaleur. Il est cristallisable et très soluble dans l'eau. On connaît aussi des nitrates basiques $(AzO^3)^2GlGl(OH)^2\,2H^2O$ et $(AzO^3)^2Gl.2GlO$ (Ordway)[192]).

Hypophosphite de glucinium. — Sel décrit par Rose[194]) comme un résidu blanc résultant de l'évaporation de la solution de glucine dans l'acide hypophosphoreux.

Phosphite de glucinium. — Précipité blanc se produisant par l'action d'une solution de phosphite d'ammonium sur la solution de chlorure de glucinium (Rose)[193]).

Hypophosphate de glucinium $2PO^3Gl, 3H^2O$. — C'est un sel blanc préparé par double décomposition (Rammelsberg)[195]).

Phosphates de glucinium. — L'orthophosphate $(PO^4)^2Gl^3.6H^2O$ s'obtient par précipitation d'un composé soluble de glucinium, par l'orthophosphate de sodium (Atterberg)[118]). Si l'on dissout la glucine dans l'acide phosphorique aqueux et que l'on ajoute de l'alcool, on précipite une masse sirupeuse qui devient grenue et présente la composition correspondant à $P^2O^5.GlO\,7H^2O$. On a préparé également les composés $P^2O^5\,3GlO.4H^2O$ (Sestini)[166]) et $P^2O^5\,5GlO + 8H^2O$ (Scheffer)[196]). Le phosphate acide. $PO^4HGl.3H^2O$ a été isolé par Scheffer[196])

1873. — [188]) Nilson. Acta Soc. Sc. Upsaliensis (3)-**9**-46-1875 ; B. Soc. Ch. (2)-**23**-555-1875. — [189]) Berzélius. Traité de Chimie. Édit. franç. **3**-472-1847. — [190]) F. Vogel. Z. anorg. Chem. **35**-385-1903. — [191]) Joy. Am. J. Sc. (2)-**36**-90-1863. — [192]) Ordway. Am. J. Sc. (2)- **26**-752-1858. — [193]) H. Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **9**-39-1827. — [194]) H. Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **12**-86-1828. — [195]) Rammelsberg. J. prakt. Chem. (2)-**45**-153-1892 ; B. Soc. Ch. (3)-**8**-685-1892. — [196]) Scheffer. An. Chem. Pharm. Lieb. **109**-144-1859. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

dans l'action du sel de sodium sur la solution de nitrate de glucinium. Le pyrophosphate répond d'après ce même auteur à la formule $P^2O^7Gl^2 + 5H^2O$. Il se produit par l'action de la chaleur sur le phosphate d'ammonium et de glucinium $PO^4Gl.AzH^4$ (Rossler) [197].

Arséniates de glucinium. — Atterberg [118] a préparé les deux orthoarséniates $(AsO^4)^2Gl^3.6H^2O$ et $AsO^4GlH.2H^2O$.

CARBURE DE GLUCINIUM $CGl^2 = 30,2$ (C : 39,73 ; Gl : 60,26)

Préparation. — Le carbure de glucinium a été obtenu, pour la première fois, par Lebeau [198]. La glucine pure est additionnée de la moitié de son poids de charbon de sucre ; le mélange intime est aggloméré sous forme de petits cylindres que l'on calcine au rouge naissant. On introduit ces cylindres dans un tube de charbon, que l'on chauffe au four électrique à tube de Moissan, pendant 8 à 10 minutes avec un courant de 950 ampères sous 45 volts. La réduction de la glucine est complète, avec production de carbure.

Propriétés. — Le carbure de glucinium pur se présente en cristaux transparents rappelant le carbure d'aluminium $D_{15} = 1,9$ (Lebeau) [198].

Ce carbure est facilement attaqué par les éléments halogènes, par l'oxygène et le soufre, les hydracides gazeux. Avec l'eau, il donne du méthane pur. L'équation suivante représente cette décomposition par l'eau

$$CGl^2 + 4H^2O = CH^4 + 2Gl(OH)^2.$$

Le carbure de glucinium se comporte comme un réducteur énergique (Lebeau) [198].

Carbonates de glucinium. — Le carbonate neutre $CO^3Gl.4H^2O$ se produit dans l'action du gaz carbonique sur la glucine hydratée en suspension dans l'eau. Ce sel perd la totalité de son eau à 100° et la moitié de son acide carbonique à 200° (Klatzo) [185]. Le carbonate de sodium fournit, avec les solutions de glucine, un précipité de carbonate basique $CO^3Gl.2GlOH^2O$ (Parkmann) [199]. La solution de carbonate double ammoniacal se décompose par l'ébullition et donne d'autres combinaisons basiques. Debray [69] admet, pour le précipité formé à l'ébullition, la formule $CO^3GlO.GlO.5H^2O$ [Voir aussi : Schaffgotsch [200] et Weeren [201]].

Borocarbure de glucinium $B^6C.3CGl^2$. — Le borocarbure de glucinium se forme lorsque l'on réduit la glucine par le bore au four électrique, dans un creuset de charbon (Lebeau) [202].

Ce borocarbure se présente sous forme de cristaux brillants d'éclat métallique. $D_{15°} = 2,4$ (Lebeau) [202].

Combinaison du glucinium avec le silicium. — Le silicium

[197] Rossler. Z. anal. Chem. **17**-148-1878. — [198] Lebeau. C. R. **121**-496-1895. — [199] Parkmann. Am. J. Sc. (2)-**34**-321-1862. — [200] Schaffgotsch. An. Chem. Pharm. Lieb. **36**-206-1840 ; J. prakt. Ch. **89**-118-1863 ; An. Ph. Chem. Pogg. **50**-183-1840. — [201] Weeren. J. prakt. Chem. **62**-304-1854 et **89**-118-1856 ; An. Ph. Chem. Pogg. **92**-91-1854. —

[P. LEBEAU.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

réduit la glucine à la température du four électrique en donnant un siliciure de glucinium cristallisé, souillé de siliciure de carbone. La composition de ce corps n'a pas été établie (Lebeau) ([117]).

Orthosilicate de glucinium ou **phénacite** SiO^4Gl^2. — Ce silicate se rencontre dans la nature en cristaux incolores, appartenant au système hexagonal. Dureté 7,5. D 2,966 à 2,996 (Kokscharow): 2,967 à 23° (Hillebrand) ([204]), 2,95 (Hatch) ([205]). Ce silicate est peu fusible et inattaquable par les acides. Il a été reproduit par Hautefeuille et Perrey en chauffant vers 600-700° un mélange de silice, de glucine, de carbonate et de vanadate de lithium. Dans le tube de Crookes ([149 a]), la phénacite possède une phosphorescence bleue.

L'orthosilicate hydraté $2SiO^4Gl^2.H^2O$ est la bertrandite. D = 2,595 (Bertrand) ([207]), 2,586 (Damour) ([208]), 2,55 (Scharizer) ([209]).

Fluosilicate de glucinium. — Composé cristallin résultant de l'action de l'acide fluosilicique sur la glucine (Chabrié) ([210]).

Fluorures doubles de glucinium et de potassium. — Il existe deux composés doubles bien définis dont l'étude cristallographique a été faite par Marignac ([211]). Ces composés répondent aux formules $GF^2 2KF$ et GF^2KF [Awdejew ([212]), Gibbs ([213])].

Sulfates de glucinium et de potassium. — Le sulfate de potassium donne un sel double neutre $SO^4K^2.SO^4Gl.2H^2O$ et un sel acide $SO^4Gl.SO^4K^2.SO^4H^2 4H^2O$ ([211-181-185-153-118]).

Phosphate de glucinium et de potassium. — On ne connaît que le composé PO^4GlK obtenu par Ouvrard ([214]) par fusion de la glucine avec le phosphate de potassium. Ce phosphate avait déjà été préparé par Grandeau ([214 a]) par la calcination du mélange de sulfate de glucinium et de phosphate de potassium.

Carbonate de glucinium et de potassium. — Debray ([69]) a isolé le sel double $3(CO^3Gl)Gl(OH)^2 + 3CO^3K^2$ en ajoutant de l'alcool à la solution de carbonate de glucine dans le carbonate de potassium.

Silicates de glucinium et de potassium. — Ces composés, dans lesquels la glucine paraît se comporter comme un sesquioxyde, ont été étudiés par Hautefeuille et Perrey ([206]), Duboin ([215]) a également obtenu des composés doubles siliciés de glucinium et de potassium, mais de formules différentes.

Fluorure double de glucinium et d'ammonium $GlF^2.2AzH^4$.

([202]) Lebeau. C. R. **126**-1547-1898. — ([204]) Hillebrand. B. of the V. S. Geol. Survey 20. — ([205]) Hatch. N. Jahrb. f. Min. 171-1888. — ([206]) Hautefeuille et Perrey. C. R. **107**-786-1888; An. Ch. Ph. (6)-**20**-447-1890. — ([207]) Bertrand. B. Soc. Min. **3**-96. — ([208]) Damour. B. Soc. Min. **6**-252. — ([209]) Scharizer. Z. Kryst. **14**-33-1888. — ([210]) Chabrié. B. Soc. Ch. (2)-**46**-284-1886. — ([211]) Marignac. An. Ch. Ph. (4)-**30**-45-1873; Ar. Sc. ph. nat. (2)-**46**-193-1873. — ([212]) Awdejew. An. Ch. Ph. (3)-**7**-155-1843. — ([213]) Gibbs. Am. J. Sc. **2**-37-355-1864. — ([214]) Ouvrard. C. R. **110**-1333-1890. — ([214 a]) Grandeau. An. Ch. Ph. (6 -

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

— Ce fluorure, qui se produit par le mélange des solutions des deux sels, a été étudié par Marignac [211]. Ce composé a permis à Lebeau [113] de préparer le fluorure de glucinium pur.

Sulfate de glucinium et d'ammonium $SO^4Gl.SO^4(AzH^4)^2.2H^2O$. — Ce sel a été obtenu par Atterberg [186] par la cristallisation d'une solution des deux sels.

Phosphates de glucinium et d'ammonium $PO^4Gl.AzH^4.H^2O$. — Rossler [216] a préparé un phosphate double de glucinium et d'ammonium, en précipitant une solution d'un sel de glucinium, par le phosphate d'ammonium, dissolvant le précipité dans l'acide chlorhydrique et précipitant de nouveau par neutralisation. D'après Martha Austin [217], la précipitation de la glucine n'est pas absolument complète.

Fluorures de glucinium et de sodium. — Marignac [211] a obtenu les sels $GF^2.2NaF$ et $GF^2.NaF$ correspondant aux sels doubles potassiques.

Sulfate de glucinium et de sodium. — Atterberg [118] a préparé le sulfate $3SO^4Gl.2SO^4Na^2.2H^2O$.

Phosphates de glucinium et de sodium. — Le phosphate double $PO^4Gl.Na$ a été décrit par Wallroth [218]. Persoz a préparé un pyrophosphate sodique [219].

Silicates de glucinium et de sodium. — Ces composés doubles ont été étudiés par Hautefeuille et Perrey [206] et par Duboin [215].

Phosphate de glucinium, de sodium et d'ammonium. — Le sel triple $(PO^4)^2Gl.Na^2(AzH^4)^2$ se formerait, suivant Scheffer, dans la précipitation d'une solution de nitrate de glucinium par le phosphate de sodium en présence de chlorhydrate d'ammonium.

P. Lebeau,
Professeur agrégé à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

8-213-1886. — [215] Duboin. C. R. **123**-698-1896. — [216] C. Rossler. Z. anal. Chem. **17**-148-1878. — [217] Martha Austin. Am. J. Sc. **8**-206-1899. — [218] Wallroth. B. Soc. Ch. (2)-**39**-318-1883. — [219] Persoz. An. Ch. Ph. (3)-**20**-326-1847; An. Chem. Pharm. Lieb. **65**-174-1848. — [220] Scheffer. An. Chem. Pharm. Lieb. **109**-144-1859.

[P. LEBEAU.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

MAGNÉSIUM Mg = 24,36

État naturel. — Le magnésium est un élément très répandu, que l'on trouve dans les trois règnes de la nature. Il n'existe pas à l'état natif, mais il forme un grand nombre de combinaisons. Dans le règne minéral, on le rencontre surtout à l'état de carbonate double de calcium et de magnésium, et il constitue, à l'état de silicate, l'élément principal d'un grand nombre de roches. Les sulfates et chlorures doubles de magnésium et de potassium forment en quelques points du globe des dépôts extrêmement abondants; les eaux de la mer renferment des quantités inépuisables de chlorure. Enfin beaucoup d'eaux minérales contiennent du sulfate ou du chlorure de magnésium et quelques-unes doivent à ces sels leurs propriétés médicinales. D'après les évaluations de F.-W. Clarke, la croûte terrestre renfermerait 2 à 3 pour 100 de magnésium.

Toutes les plantes contiennent du magnésium, notamment dans les semences; on le retrouve dans les cendres. Enfin, le squelette des animaux, le sang, le lait renferment aussi des sels de magnésium.

Historique. — N. Grew (1) paraît être le premier qui ait isolé le sulfate de magnésium de l'eau minérale d'Epsom. Valentin (1707) (2) retira, des eaux mères de la fabrication du salpêtre, un sel amer avec lequel il prépara la *Magnésia alba* qui servait comme remède au commencement du XVIIIe siècle. Mais la magnésie était confondue avec la chaux et l'on ne commença à la différencier que vers 1722 à 1780, à la suite des travaux de Black (2 a), Bergmann et Margraff (2 b). A cause de sa présence dans le sel amer et dans le talc, on l'appela terre amère ou terre de talc (Bergmann) (2 c). Davy démontra que la magnésie est l'oxyde d'un métal qu'il essaya vainement d'isoler (1808) soit par l'électrolyse, soit par l'action de la vapeur de potassium au rouge blanc sur la magnésie.

Ce n'est qu'en 1829 que Bussy (3) parvint à l'isoler en décomposant le chlorure de magnésium anhydre par le potassium, suivant le procédé indiqué par Wöhler pour isoler l'aluminium. Enfin Bunsen (4), en 1852, l'obtint par l'électrolyse du chlorure fondu.

Préparation. — 1° **Par électrolyse.** — Le magnésium est préparé industriellement par l'électrolyse du chlorure double de potassium

(1) N. Grew. « De salis cathartici in aquis Ebshamensibus et aliis contenti natura et usu. » — (2) Valentin. M. B. « Relatio de magnesia alba, novo, genuino, polychresto et innixio pharmaco purgante Roma nuper advecto. 4° Giesse Hassorum, 1707 ». — (2 a) Black. Dissert. Inaug. Glasg. 1754; et Philosophical and Literary Essays. Édimb. — (2 b) Margraff. Mém. Berl. 1759, 1764, 1773. — (2 c) Bergmann. Opusc. I-396-1780. — (3) Bussy. J. Pharm. Chem. **15**-30-1829; **16**-142-1830. — (4) Bunsen. An. Chem. Pharm. Lieb. **82**-137-1852; An. Ch.

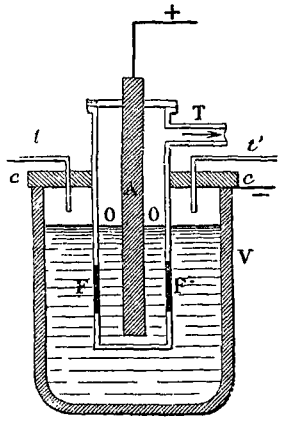
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

et de magnésium; le minerai employé est la carnallite. Une seule fabrique le prépare, celle d'Hemelingen, près Brême (Allemagne).

Fischer(5) a indiqué, le premier, l'emploi de la carnallite, et montré que la combustion du magnésium formé peut être empêchée au moyen d'un courant de gaz réducteurs.

L'appareil de Graetzel(6), qui convient le mieux pour la préparation en grand du métal, offre la disposition suivante.

Le vase V, qui contient le sel double à décomposer, est en fonte, et sert en même temps de cathode; il est chauffé extérieurement et hermétiquement fermé par le couvercle *c* qui laisse passer deux tubes *t* et *t'* et un vase poreux O. Les tubes *t* et *t'* servent à l'entrée et à la sortie d'un gaz réducteur ou inerte, destiné à empêcher l'oxydation du magnésium devenu libre.



Appareil de Graetzel pour la préparation du magnésium par électrolyse.

Le vase O est fermé inférieurement, mais muni, un peu au-dessus de son fond, d'ouvertures FF, de telle façon que le sel fondu puisse se mettre facilement de niveau dans la cuve V et le vase O. Ce dernier renferme l'anode A et est muni latéralement d'un tube T, par lequel se dégage le chlore au fur et à mesure de sa production.

Un certain nombre de bains sont montés en tension; ils doivent être chauffés directement, la quantité de chaleur, dégagée par l'opération étant insuffisante pour maintenir le bain liquide. La tension aux bornes est de 7 à 8 volts (6 *a*).

Oettel(7) recommande de débarrasser soigneusement la carnallite de toute trace d'humidité et d'éviter la présence de sulfate de magnésium qui donnerait de l'acide sulfureux. Il décompose le sulfate en le fondant avec de la sciure de bois ou du sucre, et emploie le fluorure de calcium comme fondant. Le rendement est de 90 à 95 pour 100.

Mathiessen(8) a observé que l'électrolyse est facilitée lorsqu'on substitue, au chlorure de magnésium, un chlorure double formé par la fusion de 3 molécules de chlorure de potassium, de 4 molécules de chlorure de magnésium et d'une certaine quantité de sel ammoniac.

Gerhardt(9) a indiqué l'électrolyse d'une dissolution renfermant 228 p. de sulfate de magnésie et 132 p. de sulfate d'ammoniaque; Rietz et Herold(10) électrolysent des combinaisons organiques du magné-

Ph. (3)-**36**-107-1852; J. Pharm. Ch. (3)-**22**-452-1852. — (5) Fischer. Jahresb. 2013-1885. — (6) Graetzel. J. Chem. Soc. **48**-1885 A. 940. — (6 *a*) Pour l'appareil de Borchers : voir W. Borchers. Traité d'électrométallurgie, traduit par M. Gautier. — (7) Oettel. Z. Elekt. **2**-594-1895. — (8) Mathiessen. Jahresb. 324-1855; An. Ch. Ph. (3)-**45**-347-1855; Quart. J. of. the Chem. Soc. **8**-107-1856. — (9) Gerhardt. Engl. P. Nr. 16691. — (10) Rietz et Hérold.

[MASSOL.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

sium. Sönnstadt(11) montre qu'il faut éviter la présence des sels ammoniacaux. Quel que soit le procédé employé, le métal est purifié, dans des appareils appropriés, par distillation (Muspratt) (12); ou par fusion avec de la carnallite. Le métal, obtenu par électrolyse, contient souvent de l'aluminium, du silicium et de l'azoture de magnésium, si l'on a employé un sel d'ammonium.

2° **Par réduction du chlorure.** — Bussy (*loc. cit.*) et Liebig (13) avaient indiqué la décomposition du chlorure anhydre par la vapeur de potassium. Deville et Caron (14) rendirent le procédé plus économique et industriel en remplaçant le potassium par le sodium, Reichard (15) indiqua l'emploi de la carnallite ; ces derniers procédés peuvent être employés dans les laboratoires. Pour avoir le métal complètement pur, il faut le distiller.

Le magnésium, obtenu par réduction au moyen du potassium, renferme cependant une petite quantité de ce métal qui le rend plus malléable que le magnésium pur. Voir : Deville et Caron (14), Wöhler (16), Schwarz (17), Tissier (18), Hoyer (19), Walter (20).

3° **Procédés divers.** — Petitjean (21) a proposé la réduction du sulfure de magnésium par le fer, ou encore, par les vapeurs d'hydrocarbures au rouge vif. Püttner (22) chauffe au rouge blanc intense un mélange intime de magnésite, de charbon et d'oxyde de fer; il y a réduction, et le magnésium se volatilise. Lauterbronn (23) chauffe le ferrocyanure de magnésium avec du carbonate de sodium; il se forme un cyanure double de magnésium et de sodium, d'où l'on extrait le magnésium en chauffant avec du zinc.

Propriétés physiques et mécaniques. — Le magnésium pur est blanc d'argent et possède l'éclat métallique. Il est malléable et ductile, peu tenace, susceptible d'être poli; il peut être limé. Sa dureté est à peu près celle du spath d'Islande : Dur. = 3. (Échelle de Mohs).

Densité : 1,75 (Deville et Caron). Chaleur spécifique : 0,2499 (Regnault) (24). Il fond au rouge : entre 700 et 800° (V. Meyer) (25) et bout vers 1100° (Ditte) (26). On peut donc le distiller facilement; on opère généralement dans un courant d'hydrogène.

Chauffé au rouge blanc dans le vide, il abandonne une fois et demie

Polyt. J. Dingler **58**-136-1835. — (11) Sönnstadt. Polyt. J. Dingler **169**-444-1863 ; J. Pharm. Ch. (3)-**44**-463-1863 ; Jahresb. 737-1863. — (12) Muspratt. Handb. der Tech. Chem. 3 Aufl. 4-1054. — (13) Liebig. An. Ph. Chem. Pogg. **19**-137-1830. — (14) Sainte-Claire Deville et Caron. C. R. **44**-394-1857 ; An. Ch. Ph. (3)-**67**-340-1863 ; An. Chem. Pharm. Lieb. **101**-359-1857 ; Jahresb. 190-1863 ; Chem. Centr. Bl. 993-1863. — (15) Reichard. Jahresb. 192-1864. — (16) Wöhler. Jahresb. 149-1857. — (17) Schwarz. Polyt. J. Dingler **169**-442-1863. — (18) Tissier. C. R. **56**-848-1863 ; J. prakt. Chem. **90**-50-1863. — (19) Hoyer. Z. anal. Chem. 1-1866. — (20) Walter. J. Chem. Soc. **46**-1884 A. 1231 ; Polyt. J. Dingler **252**-337-1884. — (21) Petitjean. J. Pharm. Ch. (3)-**36**-459-1859 ; Rev. Univers. 1868, nos 1 et 2 ; Polyt. J. Dingler **148**-371-1858 ; Jahresb. 127-1858. — (22) Püttner. J. Chem. Soc. **48**-1885 A. 1112 ; Polyt. J. Dingler **256**-567-1885. — (23) Lauterbronn. D. R. P. no 39915. — (24) Regnault. An. Ch. Ph. (3)-**63**-10-1861. — (25) V. Meyer. Ber. Chem. Gesell. 497-1887. — (26) Ditte. C. R. **73**-108-1871. — (27) Dumas. C. R. **90**-1027-1880. — (28) Descloizeaux. C. R. **90**-1101-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

son volume de gaz (Dumas) [27] composé de 3/4 d'hydrogène et 1/4 d'oxyde de carbone; en même temps le métal se volatilise et se condense en cristaux brillants que Descloizeaux [28] a reconnus être des prismes hexagonaux.

D'après Becquerel, le magnésium fondu cristallise en octaèdres.

Conductibilité pour la chaleur : 34,3 (Ag = 100) Lorenz [29]. Conductibilité électrique à 17° : 25,47 (Ag = 100) Matthiessen [30]. Le magnésium et les sels de magnésium sont diamagnétiques [31].

Le magnésium brûle à l'air et dans l'oxygène avec une flamme blanche, très éclairante. Cette lumière, très riche en rayons violets et ultra-violets, est employée en photographie. Examinée au spectroscope, elle présente un spectre continu (Simmler) [32], sur lequel se détachent, en clair, trois lignes brillantes, vertes, caractéristiques, dont les longueurs d'ondes sont : 518,4 (très vive), 517,3 et 516,7 (vive) (en millionièmes de millimètres). L'étincelle d'induction donne le même spectre avec les dissolutions de chlorure de magnésium. Vogel [33] a pu déceler ce sel dans une solution à un cent millième. Enfin l'étincelle d'induction, jaillissant entre deux fils de magnésium, donne, en outre des trois lignes vertes, une ligne plus faible dans le bleu ($\lambda = 470,5$) et une autre dans l'indigo ($\lambda = 448,1$) [Schrötter [34], Lallemand [35], Liveing et Dewar [36]]. Pour l'étude du spectre, voir : Kirchoff et Bunsen [37], Thalen [38], Lecoq de Boisbaudran [39], Soret [40], Mascart [41], Cornu [42], Armströnm [43].

Les lignes du magnésium ont été retrouvées dans le spectre des protubérances solaires [Rayet [44], Fievez [45], Hartley [46], Secchi [47]]; dans le spectre d'Hercule (Secchi) [48]. Becquerel [49] a étudié le spectre infrarouge des vapeurs de magnésium.

Le magnésium, plongé dans l'eau ou dans l'alcool et employé comme pôle d'un courant d'induction, présente une fluorescence remarquable. L'ouverture du courant fait luire l'anode, et la fermeture, la cathode. Les rayons émis sont sans action sur l'écran au platinocyanure de baryum, mais agissent sur la plaque photographique (Thomas Tommasina) [50].

Propriétés chimiques. — Le magnésium en poudre brûle avec beaucoup d'éclat dans le fluor (Moissan); il brûle aussi dans le chlore ainsi que dans les vapeurs de brome et d'iode.

1880; J. Chem. Soc. **38**-611-1880. — [29] Lorenz. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-**13**-422-1881. — [30] Matthiessen. An. Ch. Ph. (3)-**50**-192-1857; An. Ph. Chem. Pogg. **103**-428-1858; Jahresb. 108-1858. — [31] Verdet. An. Ch. Ph. (3)-**52**-161-1858. — [32] Simmler. Rép. Chim. pure 347-1862; An. Ph. Chem. Pogg. **115**-242-425-1862. — [33] Vogel. Spectra. analyse 144. — [34] Schrötter. J. prakt. Chem. **95**-191-1865; Jahresb. 96-1865; J. Pharm. Ch. (4)-**2**-410-1865. — [35] Lallemand. Les Mondes. **7**-358-1864; B. Soc. Ch. (2)-**3**-178-1865. — [36] Liveing et Dewar. Proc. Roy. Soc. **27**-132-350-494-1878; **28**-352-1879; **30**-93-1880; **32**-189-1881 et J. Chem. Soc. 1881. A. 957, 1882. A. 254, 1883. — [37] Kirchoff et Bunsen. An. Ch. Ph. (3)-**68**-5-1863; (4)-**1**-396-1864. — [38] Thalen. An. Ch. Ph. (4)-**18**-228-1869. — [39] Lecoq de Boisbaudran. Spectres lumineux 85-XII-1874; C. R. **104**-330-1887. — [40] Soret. Ar. Sc. ph. nat. **42**-82-1871; Ph. Mag. (4)-**42**-64-1871; Jahresb. 172-1871. — [41] Mascart. C. R. **69**-337-1869. — [42] Cornu. C. R. **73**-332-1871. — [43] Armströnm. An. Ch. Ph. (4)-**18**-214-1869. — [44] Rayet. An. Ch. Ph. (4)-**24**-58-1871. — [45] Fievez. An. Ch. Ph. (5)-**23**-366-1881. — [46] Hartley. J. Chem. Soc. **43**-392-1883. — [47] Secchi. Le Soleil. **2**-91-1877. — [48] Secchi. C. R. **63**-621-1866. — [49] Becquerel. An. Ch. Ph. (5)-**30**-49-1883. — [50] Thomas Tommasina.

[*MASSOL.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

A la température ordinaire il est inaltérable à l'air ou dans l'oxygène sec, mais il s'oxyde peu à peu à l'air humide et se recouvre d'une couche blanche d'oxyde. Chauffé, il se volatilise un peu au-dessus de son point de fusion, s'enflamme et brûle avec une flamme blanche éclatante (Deville et Caron) ([14]) accompagnée de fumées très épaisses d'oxyde de magnésium; la chaleur de combustion est 143 400^{cal} (Ditte) ([25]).

En fils ou en limaille il est sans action sur l'eau froide bouillie; il décompose lentement l'eau bouillante (Bussy) ([3]) et brûle avec une flamme éclatante dans la vapeur d'eau surchauffée (Kessler) ([51]). Il est soluble dans l'eau oxygénée en formant un hydrate (Veltzien) ([52]).

Le magnésium brûle dans la vapeur de soufre, et se combine à une température assez élevée avec l'azote, le phosphore et l'arsenic.

Le magnésium, enflammé à l'air, continue de brûler lorsqu'on le plonge dans l'acide carbonique, l'acide sulfureux, le protoxyde et le bioxyde d'azote; il s'éteint dans l'oxyde de carbone, qu'il décompose cependant au rouge [Uhl ([53]), Cretier ([54]), Wartha ([55]), Kessler ([51])].

A haute température, le magnésium agit comme réducteur (Boëttger) ([56]) et déplace un grand nombre de métaux de leurs oxydes ou de leurs carbonates : potassium, sodium, lithium, rubidium, cœsium, calcium, strontium, baryum, zinc et cadmium. Avec les oxydes de lithium, d'argent et de mercure, la réduction se produit avec une forte explosion (Winkler) ([57]). Il réduit l'oxyde d'uranium (Aloy) ([58]). Avec les alcalino-terreux et en particulier avec la baryte et son carbonate, en présence de charbon, il donne du carbure de baryum mélangé de magnésie, Maquenne ([59]).

Le magnésium réduit également l'acide borique et met en liberté du bore qui se combine avec le magnésium en excès [Phipson ([60 a]), Geuther, Gattermann]. Winckler a obtenu ainsi un mélange de bore et de borures de magnésium. Enfin, Moissan ([60 b]), en étudiant complètement cette réaction, a pu obtenir le bore pur qui n'avait pas encore été préparé. Avec la silice, il met en liberté du silicium et donne une masse noirâtre décomposant l'eau, sans dégagement de gaz odorant [Phipson ([60 a]), Vigouroux].

Le magnésium agit sur les solutions aqueuses d'un très grand nombre de sels neutres et précipite : sélénium, tellure, arsenic, antimoine, bismuth, étain, zinc, cadmium, plomb, thallium, cuivre, argent, manganèse, fer, cobalt, nickel, or, platine, palladium. Voy. Phipson (*loc. cit.*), Maack ([61]), Roussin ([62]), Böttcher ([63]), Commaille ([64]), Scheibler ([65]),

C. R. **129**-957-1899; Ar. Sc. ph. nat. **9**-46-1900; Chem. Centr. Bl. **1**-449-1900. — ([51]) Kessler. Ber. chem. Gesell. **2**-369-1869; Jahresb. 193-1869. — ([52]) Veltzien. An. Chem. Pharm. Lieb. **138**-132-1866; Jahresb. 107-1866; B. Soc. Ch. (2)-**5**-261-322-1866. — ([53]) Uhl. Ber. chem. Gesell. **2**-2154-1890. — ([54]) Cretier. Z. anal. Chem. **13**-2-1874. — ([55]) Wartha. Ber. chem. Gesell. **4**-94-1871; Jahresb. 196-1871. — ([56]) Boëttger. J. prakt. Chem. **2**-137-1870. — ([57]) Winkler. Ber. chem. Gesell. **1**-120; **2**-2642-1890; J. Chem. Soc. 1890. A. 451-695. — ([58]) Aloy. B. Soc. Ch. (3)-**25**-345-1901. — ([59]) Maquenne. An. Ch. Ph. (6)-**28**-257-1893; B. Soc. Ch. (3)-**7**-371-1892. — ([60]) Dubois. C. R. **132**-826-1901; Chem. centr. Bl. **1**-994-1901. — ([60 a]) Phipson. Proc. Roy. Soc. **13**-217-1864; Jahresb. 192-1864. — ([60 b]) Moissan. C. R. **114**-392-1292. — ([61]) Maack. Verhalten der Magnesiums und Aluminiums zu Salzlösungen.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Kern (66), Crane, pour le tellure (66 a). La réaction est parfois complexe; la précipitation du métal n'est pas toujours complète; elle s'accompagne, suivant les cas, de dégagement d'hydrogène, de précipitation d'oxyde ou d'hydrate, de sous-sel, de formation d'oxychlorure (avec les dissolutions de chlorure), de phénomènes de réduction, etc. [Tommasi (67), Clowes (68), Bryant (69), Lemoine (70), Mouraour (71)]. Villiers et Borg (72) utilisent cette propriété pour doser le cuivre, l'or et le platine (et, par suite, le potassium du chloroplatinate). Il transforme les nitrates en nitrites (Hartley) (73).

Le magnésium se dissout dans les acides étendus en dégageant de l'hydrogène et forme le sel correspondant. Les lessives alcalines n'ont pas d'action à froid [Maack (*loc. cit.*), Phipson (*loc. cit.*)]; mais les sels ammoniacaux l'attaquent facilement à chaud. Mis en contact avec le mercure, il n'est pas attaqué, mais le couple formé décompose l'eau à froid; il suffit de 1/14000e de magnésium (Gustave Le Bon) (74).

Les alliages du magnésium sont très difficiles à préparer à cause de la facilité d'oxydation du magnésium qui brûle au contact de l'air; leur emploi technique est à peu près nul.

Ses sels sont isomorphes avec ceux des protoxydes de zinc, cadmium, fer, manganèse, nickel, cobalt, et cet ensemble porte couramment le nom de série magnésienne. Il s'éloigne des alcalino-terreux par la grande solubilité de son sulfate; cependant, d'après Blanshardt (75), si, indépendamment des analogies chimiques, l'on considère l'analyse du spectre, le volume atomique et enfin la chaleur spécifique du volume atomique (chaleur spécifique et densité), on trouve qu'il peut être placé dans le groupe du calcium.

Propriétés physiologiques. — La magnésie et ses sels agissent sur l'organisme [Laffont (75 a), Laffarge (75 b)]. La magnésie calcinée, l'hydrate, le sulfate et le citrate sont fréquemment employés en médecine comme laxatifs ou purgatifs. Un grand nombre d'eaux minérales doivent leurs propriétés aux sels de magnésium qu'elles renferment; parmi les plus employées il convient de citer les eaux d'Epsom (Angleterre); Sedlitz, Püllna, Saïdschütz, Marienbad (Bohême); Friedrichshall (Saxe), Cruzy (Hérault), Montmirail (Vosges), Seunaize (Marne), Bagnères-Saint-

Gottingen, 1862. — (62) Roussin. J. Pharm. Ch. (4)-**4**-413-1866; Jahresb. 170-1866. — (63) Böttcher. J. der Physik. Ver. Franckfort. 87-1868-69; 25-1873-74; *Jahresb.* 919-1869; Chem. Centr. Bl. 306-1875. — (64) Commaille. C. R. **63**-556-1866; J. Pharm. Ch. (4)-**5**-50-1867; Jahresb. 171-1866. — (65) Scheibler. Ber. chem. Gesell. 295-1869; Jahresb. 918-1869. — (66) Kern. Chem. N. **32**-309-1875; **33**-112-256-1876; Chem. centr. Bl. **100**-322-578-1876; J. Chem. Soc. **29**-683-880-1876. — (66 a) Crane. Am. Chem. J. **23**-408-425-1900; B. Soc. Ch. (3)-**24**-851-1900. — (67) Tommasi. B. Soc. Ch. (3)-**21**-885-1899. — (68) Clowes. Chem. N. **78**-155-1898; B. Soc. Ch. (3)-**22**-195-1899. — (69) Bryant. Chem. N. **79**-75-1899; B. Soc. Ch. (3)-**22**-440-1899. — (70) Lemoine. C. R. **129**-291-1899; B. Soc. Ch. (3)-**21**-755-802-1899. — (71) Mouraour. C. R. **130**-140-1900; B. Soc. Ch. (3)-**23**-117-1900. — (72) Villiers et Borg. C. R. **116**-1524-1893. — (73) Hartley. Chem. N. **14**-73; Jahresb. 172-1866. — (74) Gustave Le Bon. C. R. **131**-706; Chem. Centr. Bl. **2**-1146-1900. — (75) Blanshardt. Chem. N. n° 1825-235; B. Soc. Ch. (3)-**14**-149-1895. — (75 a) Laffont. Action comparée des sels de magnésium et de sodium sur la circulation. C. R. Soc. Biolog. 1879. — (75 b) Laffarge. De l'action des sels de magnésium sur la circulation.

[MASSOL.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Félix (Lot), Ginoles (Aude), Soulieux (Isère) qui sont sulfatées magnésiennes; et les eaux de Nauheim (Hesse), Kissingen (Bavière) qui sont chlorurées magnésiennes [Laborde ([75 c]), Moreau ([75 d]), Recke ([75 e])]. On emploie aussi la magnésie calcinée comme anti-acide dans les aigreurs d'estomac, et comme contrepoison des acides.

Caractères et analyse. — Les combinaisons du magnésium sont généralement incolores. Les sels sont, le plus souvent, neutres aux réactifs colorés. Ceux qui sont solubles dans l'eau ont une saveur amère très prononcée, ils sont incolores à moins que l'acide ne soit coloré. Les sels, insolubles dans l'eau, sont solubles dans l'acide chlorhydrique à l'exception des métaphosphates fondus et de quelques minéraux magnésiens.

Au point de vue analytique, les sels de magnésium appartiennent au groupe des alcalino-terreux (Ba, Sr, Ca, — Mg) qui ne précipitent ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfhydrate d'ammoniaque, mais qui précipitent par les carbonates de potassium ou de sodium. Toutefois, à l'état isolé, ils se distinguent facilement des trois autres par la grande solubilité du sulfate.

Les sels de magnésium ont une grande tendance à former des sels doubles ammoniacaux solubles; aussi, un grand nombre de réactifs ne précipitent pas les sels de magnésium en présence des sels ammoniacaux (excepté les phosphates et arséniates alcalins).

La *potasse*, la *soude*, l'*hydrate de baryte et de chaux* donnent un précipité blanc volumineux d'hydrate de magnésie, soluble dans les sels ammoniacaux.

L'*ammoniaque* produit une précipitation d'hydrate, partielle si le sel est neutre; elle peut être nulle si le sel était acide, par suite de la formation d'un sel double.

Les *carbonates de potasse et de soude* forment un précipité blanc volumineux d'hydrocarbonate soluble dans un excès de sel de magnésie ou dans un excès de réactif; ne se forment pas en présence des sels ammoniacaux.

Les *sulfures de sodium* et de *potassium* donnent un dépôt blanc d'hydrate ou de sulfure suivant la quantité de réactif employée.

Le *phosphate de soude* et l'*ammoniaque* donnent une précipitation complète à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien; l'*arséniate de soude* se comporte de même.

Au *chalumeau*, avec un peu de *nitrate de cobalt*, les sels de magnésie donnent une coloration rose pâle, visible surtout après le refroidissement.

Formanek ([76]), se basant sur les modifications que subit le spectre d'absorption de la teinture alcoolique d'orcanette suffisamment diluée, assure que l'on peut ainsi reconnaître le magnésium, même lorsqu'il est

Recherches expérimentales, 4° Paris. 1879. — ([75 c]) Laborde. Sur l'action physiologique du chlorure de magnésium, contribution à l'étude des purgatifs salins. C. R. Soc. Biolog., 1879. — ([75 d]) Moreau. Analyse de l'action physiologique des sulfates de magnésie et de soude. C. R. Soc. Biolog., 1879. — ([75 e]) Recke. Experimentelle Beiträge zur Wirkung der Magnesia sulfurica 8° Göttingen, 1881. — ([76]) Formanek. Z. anal. Chem. **39**-409-1900; B. Soc. Ch. (3)-**26**-671-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

mélangé avec les alcalins et les alcalino-terreux. Vogel (77) et Lepel (78) ont également signalé les spectres d'absorption caractéristiques que donnent les sels de magnésium avec la purpurine.

Pour la séparation d'avec les alcalis, voy. Deville (79) et Chancel (80) : séparation d'avec la potasse et la soude, voy. Reynoso (81); pour la séparation d'avec le lithium, Schaffgots (81 *a*), Matthews (82).

Recherche microchimique. — Romijin (83) précipite le magnésium à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien : en présence d'un peu d'acide citrique, les cristaux sont mieux formés et plus caractéristiques.

Dosage. — A l'état de pyrophosphate de magnésie. — C'est le procédé le plus exact et le plus fréquemment usité. On doit d'abord séparer les métaux proprement dits par l'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque, puis les métaux alcalino-terreux (Ba, Sr, Ca) par le carbonate d'ammoniaque en présence d'un sel ammoniacal. On ajoute, à la solution magnésienne, du chlorhydrate d'ammoniaque, puis de l'ammoniaque et du phosphate de soude ou mieux d'ammoniaque en léger excès; on agite vivement avec une baguette en verre sans toucher les parois du vase, et on abandonne au repos pendant 12 heures dans un endroit frais. On recueille le précipité cristallin sur un filtre sans plis, on lave à l'eau ammoniacale au 1/10e. On sèche à 100°. On sépare ensuite le précipité du filtre; on brûle ce dernier dans une capsule de platine tarée, puis on ajoute le précipité et l'on calcine graduellement jusqu'au rouge vif. Le phosphate ammoniaco-magnésien se transforme complètement en pyrophosphate $P^2O^7Mg^2$. Le poids trouvé multiplié par 0,36036 donne MgO et par 0,2162 il fournit Mg [Frésenius, Warrington (84)].

Ducru (85) a étudié les précautions à prendre pour le dosage à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. Lescœur (86) a indiqué une méthode de dosage volumétrique.

Poids atomique. — 1° Berzélius (87) détermina l'équivalent du magnésium en transformant l'oxyde en sulfate, il trouva 12,62 (poids atomique 25,24). Depuis lors, de nombreuses déterminations ont été effectuées par ce même procédé; Svanberg et Nordenfeldt (88) ont trouvé 24,69 et 24,70; Bahr (89) 24,80; Jacquelain (90) 24,48; Marignac (91) 24,58, moyenne de 10 déterminations.

2° Par la calcination du sulfate de magnésie, Jacquelain (*loc. cit.*) a trouvé 24,48; Marignac (*loc. cit.*) 24,57, moyenne de 12 déterminations.

1901. — (77) Vogel. Ber. Chem. Gesell. **9**-1641-1876; **10**-157-574-1877. — (78) Lepel. Ber. Chem. Gesell. **9**-1845-1870; **10**-159-1877. — (79) Deville. An. Ch. Ph. (3)-**38**-25-1853. — (80) Chancel. C. R. **50**-94-1860. — (81) Reynoso. C. R. **56**-873-1863. — (81 *a*) Schaffgots. Rép. Chim. appl. **2**-154-1860. — (82) Matthews. Pharm. J. (4)-**7**-518; J. Pharm. Ch. (6)-**9**-179-1899. — (83) Romijin. Z. anal. Chem. **37**-300-1898; B. Soc. Ch. (3)-**22**-10-1899. — (84) Warrington. An. Ch. Ph. (4)-**1**-477-1864. — (85) O. Ducru. B. Soc. Ch. (3)-**23**-904-1900. — (86) Lescœur. B. Soc. Ch. (3)-**17**-58-1897. — (87) Berzélius. An. Ch. Ph. **14**-575-1820. — (88) Svanberg et Scheerer. J. Pharm. Ch. (3)-**11**-303-1847; (3)-**15**-392-1849; J. prakt. Chem. **45**-473-1848; An. Chem. Pharm. Lieb. **72**-216-1849. — (89) Bahr. J. prakt. Chem. **56**-510-1852. — (90) Jacquelain. An. Ch. Ph. (3)-**32**-195-1851; Jahresb. 358-1851. — (91) Marignac. Ar. Sc. ph. nat. (3)-**10**-206-1885; An. Ch. Ph. (6)-**1**-521-1884; Jahresb.

[*MASSOL.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

3° Par précipitation du sulfate de magnésium avec le chlorure de baryum : Gay-Lussac ([92]) 24,71 ; Scheerer ([92 a]) 24,25 ; Jacquelain (*loc. cit.*), 24,21.

4° En décomposant le carbonate de magnésie par la calcination, Marchand et Scheurer ([95]) ont trouvé 24,00.

5° Par calcination de l'oxalate : Svanberg et Nordenfeldt (*loc. cit.*) 24,69.

6° Par précipitation du chlorure de magnésium au moyen du nitrate d'argent : Dumas ([94]) 24,58 à 24,94 ; moyenne de 11 expériences 24,60.

7° Par la transformation du métal pur distillé dans le vide en oxyde : Burton et Vorce ([95]) 24,287 moyenne de 10 analyses.

Le comité des poids atomiques ([96]) avait adopté 24,28. La commission internationale de 1904 pour la fixation des poids atomiques a adopté le nombre 24,36 ([91]).

Applications et industrie. — Les applications du magnésium sont peu nombreuses, et l'industrie de ce métal n'a pas acquis une bien grande importance. Fondu, il est pâteux, très peu mobile et difficile à couler dans les moules, les tiges moulées creuses [Deville et Caron ([15])], aussi n'est-il pas employé pour construire des objets moulés ou fondus. On a tenté de l'allier au cuivre pour obtenir un métal très tenace et de haute conductibilité qui conviendrait pour les fils téléphoniques ; on l'a aussi incorporé à l'aluminium dans la proportion de 10 à 25 pour 100 pour produire des alliages légers appelés *magnalium* qui se laissent bien mouler et travailler, mais sont encore en ce moment d'un prix trop élevé.

La propriété que possède le magnésium de brûler avec une lumière intense, très riche en radiations chimiques, le fait employer dans la photographie, la pyrotechnie et pour les signaux, mais il ne peut servir à l'éclairage que dans des cas particuliers [Schmidt ([98])], Frankland ([98 a])]. Pour ces divers usages on se sert du métal en poudre ou en rubans enroulés ; une lampe spéciale a été construite pour l'emploi des rubans. Dans l'air, un fil de magnésium de $0^{mm},297$ de diamètre donne en brûlant autant de lumière que 74 bougies stéariques (10 bougies = 1 kg) (Bunsen).

En photographie, le magnésium sert pour éclairer les objets qui ne reçoivent pas suffisamment la lumière du jour. Comme poudre lumineuse on emploie un mélange, à parties égales, de magnésium et d'acide borique [York Swartz et Wilhelm ([99])].

42-1885 ; J. Chem. Soc. 46-1884. A. 815. — ([92]) Gay-Lussac. An. Ch. Ph. **13**-308-1820. — ([92 *bis*]) Scheerer. An. Ph. Chem. Pogg. **69**-355-1846 ; **70**-407-1847 ; Jahresb. 596-1847-48 ; J. Pharm. Ch. (3)-**36**-226-1850. — ([95]) Marchand et Scheerer. J. prakt. Chem. **50**-358-1850 ; Jahresb. 299-1850 ; An. Chem. Pharm. Lieb. **76**-219-1850. — ([94]) Dumas. An. Ch. Ph. (3)-**55**-187-1859 ; Jahresb. 5-1859 ; An. Chem. Pharm. Lieb. **113**-52-1860. — ([95]) Burton et Vorce. J. Chem. Soc. 58-1890. A. 850 ; J. Pharm. Ch. (6)-**5**-297-1897. — ([96]) W. Clarke rapporteur. J. Am. Chem. Soc. **19**-559-1897 ; B. Soc. Ch. **18**-1185-1897. — ([97]) Ostwald. Landolt et Seubert. Ber. Chem. Gesell. **31**-2761-1898. — ([98]) Schmidt. J. Pharm. Ch. (5-**37**-398-1860. — ([98 *a*]) Frankland. The journal of gaz lighting London, février 1865 ; B. Soc. Ch. (2)-**3**-591-1865. — ([99]) York Schwartz et Wilhelm. Chem. Centr. Bl. **1**-1055-1899. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

H. N. Warren [100] a montré que le magnésium est excellent pour produire de l'hydrogène pur dans l'appareil de Marsh pour la recherche toxicologique de l'arsenic; et il a conseillé l'emploi d'un élément au magnésium analogue au Daniel composé de magnésium et chlorhydrate d'ammonium, cuivre et chlorure de cuivre. Enfin Winckler [57] préconise son emploi pour la préparation de quelques métaux.

Combinaisons organo-magnésiennes. — Le magnésium forme un très grand nombre de combinaisons organo-métalliques, de préparation simple et commode, facilement maniables, sans danger d'inflammation, ce qui en fait de précieux agents de synthèse, bien supérieurs aux combinaisons zinciques, car elles agissent plus rapidement, et plus complètement, comme Grignard l'a démontré.

Les éthers halogénés (bromures et iodures) des alcools saturés de la série grasse et de la série aromatique réagissent facilement sur le magnésium en poudre ou en rubans en présence de l'éther anhydre et donnent des composés de la formule générale RMgBr de RMgI [Blaise [101], Tissier et Grignard [102]].

Ces solutions, dans l'éther anhydre, peuvent être utilisées directement (Grignard) [103]. Décomposables par l'eau, elles fournissent des hydrocarbures saturés (Tissier et Grignard).

Les alcools donnent des carbures et des composés de formule MgI(OR), solides, que l'eau décompose en mettant en liberté l'alcool correspondant (Tissier et Grignard).

Les aldéhydes grasses ou *aromatiques* réagissent énergiquement et donnent un produit d'addition que l'eau décompose en mettant en liberté un alcool secondaire (Grignard).

Les cétones grasses, ou aromatiques, donnent, de la même manière, un alcool tertiaire (Grignard).

Les anhydrides d'acides et les chlorures d'acides fournissent également des alcools tertiaires (Tissier et Grignard) [104].

Les éthers d'acides organiques réagissent avec une grande netteté; les éthers formiques conduisent à des alcools secondaires, les éthers-sels homologues des éthers formiques donnent naissance à des alcools tertiaires [Grignard [105], Masson [106]].

Les éthers d'acides bibasiques donnent deux fois la même réaction et conduisent à des alcools secondaires ou tertiaires symétriques. L'oxalate d'éthyle, par exemple, fournit avec de bons rendements la pinacone (B. Valeur et Grignard) [107].

Les éthers de *la série cyclique* donnent des alcools tertiaires instables (Béhal et Tiffeneau) [108].

[100] Warren. Chem. N. **60**-187-1889; Winckler. 57. — [101] Blaise. C. R. **132**-38-478-978-1901. — [102] Tissier et Grignard. C. R. **132**-1182-1901. — [103] Grignard. An. Ch. Ph. (7)-**24**-433-1901; Thèse de Doctorat. Lyon, 1901. — [104] Tissier et Grignard. C. R. **132**-685-1901. — [105] Grignard. C. R. **132**-336-1901. — [106] Masson. C. R. **132**-483-1901. — [107] A. Valeur. C. R. **132**-853-1901. — [108] Béhal et Tiffeneau. C. R. **132**-561-1901. —

[MASSOL.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Les éthers nitreux et *nitriques* fournissent des hydroxylamines (Moureu) ([109]).

Les nitriles et *les nitriles* à *fonctions mixtes* fournissent des cétones et des éthers cétoniques (Blaise).

Combinaison du magnésium avec l'hydrogène —Winckler ([110]) a indiqué l'existence d'un hydrure de magnésium que l'on prépare en chauffant, dans l'hydrogène, un mélange de magnésium et de magnésie.

Combinaison du magnésium avec l'hélium. — Le magnésium ne se combine pas, d'une manière sensible, avec l'hélium à la température du rouge. Troost et Ouvrard ([111]), en employant des tubes de Plücker à fil de magnésium et en faisant usage de très forts effluves, ont déterminé la vaporisation partielle du magnésium et constaté à ce moment l'absorption de l'hélium; l'intensité des raies spectrales diminue peu à peu, et le vide se fait complètement dans le tube.

FLUORURE DE MAGNÉSIUM $MgF^2 = 62{,}36$ (Mg : 59,06 ; F : 60.95)

État naturel. *Sellaïte.* — Petits cristaux quadratiques incolores, d'un éclat vitreux et transparent. Dur = 5 ; Densité = 2,97 (Strüver) ([112]).

Préparation — Moissan ([113]) a obtenu ce composé en faisant brûler le magnésium en poudre dans le fluor; la combustion se fait avec beaucoup d'éclat. Il l'a également obtenu en faisant agir le fluor préparé par l'électrolyse du fluorhydrate de fluorure de potassium sur le magnésium bien décapé. Berzélius ([114]) précipite une solution de sulfate de magnésie par le fluorure de potassium. Röder ([116]) fond 4 parties de fluorure de sodium avec une partie de chlorure de magnésium; Feldmann ([117]) chauffe le chlorure de magnésium avec le fluorure de calcium et traite la masse par l'eau acidulée avec HCl. On peut enfin le préparer en dissolvant la magnésie ou son carbonate dans l'acide fluorhydrique; la dissolution donne un produit amorphe.

Chaleur de réaction : SO^4Mg diss. $+ 2KF$ diss. $= MgF^2$ ptté $+ SO^4K^2$ diss. $+$ 1700 cal.
Chaleur de formation : $Mg + F^2 = MgF^2$ ptté $+$ 210700 cal.
Chaleur de neutralisation : $2HF$ diss. $+ MgO$ ptté $= MgF^2$ ptté $+ H^2O +$ 50500 cal. (Güntz) ([115]).

Propriétés physiques. — C'est une poudre blanche, inodore et insoluble dans l'eau.

Chauffé à la température de fusion du fer, le fluorure de magnésium fond et se concrète en une masse cristalline composée de petits prismes, en feuilles brillantes d'après Cossa ([118]). Par la méthode de Röder, on l'obtient en aiguilles longues très minces, quadratiques. Fondu avec un

([109]) Moureu. C. R. **132**-857-1901; J. Pharm. Ch. (6)-**14**-218-1901. — ([110]) Winckler. Ber. Chem. Gesell. 1975-1891. — ([111]) Troost et Ouvrard. C. R. **121**-394-1895. — ([112]) Strüver. Jaresb. Min. 570-1869; Jahresb. 1020-1868. — ([113]) Moissan. An. Ch. Ph. (6)-**12**-524-1887 : **24**-245-1891. — ([114]) Berzélius. Traité de chimie 4-1851. — ([115]) Güntz. An. Ch. Ph. (6-**3**-59-1884. — ([116]) Röder. Ueber Fluorverbindungen. Göttingen 17-1865. — ([117]) Feldmann. D. R. P. Nr. 41717. — ([118]) Cossa. Z. Kryst. (2)-**1**-207; J. Chem. Soc. **32**-707-1877. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

mélange de chlorure de sodium et de potassium, il donne des cristaux plus volumineux, biréfringents, quadratiques, analogues à la sellaïte; Dur. = 6; D. = 2,85 (Cossa). Ces cristaux sont fluorescents; sous l'influence de l'électricité, ils donnent une lueur violette.

Propriétés chimiques. — Le fluorure cristallisé est très peu soluble dans les acides, même dans l'acide fluorhydrique (Berzélius, Thénard, Gay-Lussac). Il n'est décomposé qu'à chaud par l'acide sulfurique concentré (Cossa). Calciné avec l'oxyde de calcium, il ne subit aucune décomposition (Tissié) [119]. Le sel amorphe, obtenu par double décomposition, entre un fluorure alcalin et le sulfate de magnésium, est soluble dans l'ammoniaque et les sels magnésiens.

Usages. — Le fluorure de magnésium peut être employé dans la fabrication de la soude d'après Weldon [120] et dans la fabrication du verre.

CHLORURE DE MAGNÉSIUM $MgCl^2 = 95,26$ (Mg : 25,57; Cl : 74,42)

Préparation. — Dans l'industrie, l'on chauffe vers 400° jusqu'à fusion le chlorure de magnésium cristallisé à $6H^2O$ qui renferme sensiblement 50 pour 100 d'eau; et l'on obtient, par refroidissement, une masse solide, que l'on broie en morceaux, et dont on chasse les dernières traces d'eau en faisant passer un courant d'air sec chauffé à 550° (Solvay) [121]. Toutefois, le produit se décompose partiellement et perd de l'acide chlorhydrique; l'on évite en grande partie cette décomposition en opérant sur un mélange de chlorure de magnésium et de chlorure d'ammonium que l'on dessèche soigneusement avant de le soumettre à la calcination, puis que l'on fond dans un creuset de platine [Liebig, Döbereiner [122], Hempel [123], Bunsen [124]] : le sel d'ammonium se volatilise, on coule, et l'on enferme rapidement dans des flacons bien bouchés, à l'abri de l'humidité de l'air.

Gay-Lussac et Thénard [125] faisaient agir le chlore sec sur la magnésie chauffée au rouge vif. R. Weber [126], Bussy [127], Berzélius [114] mélangent la magnésie avec du charbon de fécule.

On peut aussi faire passer un courant de gaz chlorhydrique sec sur le chlorure de magnésium hydraté et chauffé (Sonstädt) [129] ou encore sur le sulfure de magnésium chauffé (Curie) [130]. Dumas [94] chauffait du chlorure de magnésium hydraté avec de la magnésie, et traitait ensuite par l'acide chlorhydrique concentré.

Enfin, on peut l'obtenir en faisant brûler le magnésium dans le chlore

[119] Tissié. C. R. **56**-848-1863; Jahresb. 158-1863. — [120] Weldon. Polyt. J. Dingler **182**-228-1866; Z. anal. Chem. 127-1866. — [121] Solvay. D. R. P. Nr. 51 084. — [122] Dœbereiner. J. Chem. Ph. Schweig. **28**-90-1820. — [123] Hempel. Ber. Chem. Gesell. 897-1888; J. Chem. Soc. 1888. A. 554. — [124] Bunsen. An. Chem. Pharm. Lieb. **82**-137-1852; Jahresb. 362-1852. — [125] Gay-Lussac et Thénard. Rech. phys. Chim. **2**-145-1811. — [126] R. Weber. An. Ph. Chem. Pogg. **112**-619-1861; Jahresb. 147-1861. — [127] Bussy. Chimie médicale 6-141-1850. — [129] Sonstädt. Chem. N. **7**-294-1863; **8**-4; Polyt. J. Dingler **169**-442-1863; Jahresb. 757-1865. — [130] Curie. Chem. N. **28**-507-1875; Jahresb. 260-1875. — [131] Vanklyn et

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

sec [Liebig, Bunsen, Vancklyn et Chapmann ([151]), Seubert et Schmidt ([151 a])].

Chaleur de combinaison : $Mg + Cl^2 = MgCl^2 + 151\,200$ cal (Berthelot et Ilosway ([152]).

Propriétés physiques et chimiques. — Ce sel a une saveur très amère. Chauffé au rouge vif, il fond en un liquide limpide qui se prend par refroidissement en une masse translucide, feuilletée, formée de grandes lamelles cristallines et flexibles (Gay-Lussac, Thénard, Dumas). Il est légèrement volatil et peut être distillé au rouge vif dans un courant d'hydrogène (Deville et Caron) ([11]).

Il ne peut être chauffé dans l'air sec sans décomposition [Gay-Lussac et Thénard (*loc. cit.*), Dœbereiner ([154])]. D'après Grimschaw ([155]), il perdrait à l'air jusqu'à 40 pour 100 de sa teneur en chlore à la température de 165° (Heumann) ([156]). Meyer et Züblin ont cherché à prendre la densité de vapeur à une température élevée, mais ils ont constaté la dissociation et la mise en liberté de chlore. Exposé à l'air, il est déliquescent ; mis en contact avec l'eau il se dissout avec dégagement de chaleur :

$MgCl^2$ sol. + aq à $t^0 = MgCl^2$ dissous + 55 480 cal + 0,0000796 ($t - 15^0$) (Berthelot et Ilosway) (*loc. cit.*).

La vapeur d'eau le décompose au rouge vif en MgO et HCl (Kuhlheim) ([157]). C'est sur cette réaction qu'est basée la préparation industrielle de l'acide chlorhydrique par le chlore et la magnésie.

CHLORURE DE MAGNÉSIUM HYDRATÉ $MgCl^2, 6H^2O$

État naturel. — Le chlorure de magnésium hydraté est très répandu dans la nature ; il existe dans la plupart des eaux de source et dans l'eau de la mer. Les eaux de la Méditerranée en renferment beaucoup plus que les eaux de l'Océan. On constate que le *sel*, extrait des marais salants de la Méditerranée, possède un goût amer très accentué, qui ne se retrouve pas dans le sel provenant des salines de l'Océan. Roux ([140]), le premier, a signalé sa présence dans le sel des salines de l'Ouest et du Midi. On le trouve aussi à l'état de chlorure double de magnésium et de potassium (carnallite) à Stassfurt.

Préparation. — Le chlorure de magnésium est un produit accessoire de l'extraction du chlorure de potassium à Stassfurt ; on concentre les eaux mères à 40° Baumé et l'on fait cristalliser.

Dans les laboratoires, on dissout la magnésie blanche ou le carbonate de magnésie dans l'acide chlorhydrique.

On peut aussi le préparer par double décomposition avec des solutions concentrées de sulfate de magnésium et de chlorure de sodium ; par un

Chapmann. J. Chem. Soc. (2)-**4**-141-1866 ; Jahresb. 169-1866. — ([151 a]) Seubert et Schmidt. J. Chem. Soc. 62-1892. A. 776. — ([152]) Berthelot et Ilosvay. An. Ch. Ph. (5)-**29**-509-1883. — ([154]) Dœbereiner. N. Br. Ar. **13**-155. — ([155]) Grimschaw. B. Soc. Enc. **9**-472. — ([156]) Heumann. An. Chem. Pharm. Lieb. **184**-227-1877. — ([157]) Kuhnheim. Dissert. Göttingen, 1861 ; Jahresb. 149-1861. — ([158]) Thomsen. Thermochem. Unters. **3**-242-1883 ; J. prakt. Chem. (2)-**18**-1-46-1878. — ([159]) Berthelot. Therm. Don. et lois **2**-258-1897 ; An. Ch. Ph. (6)-**11**-512-1887. — ([140]) Roux. C. R. **67**-1555-1868. — ([141]) Otto et Kloos. Ber. Chem. Gesell. 1480-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

refroidissement énergique, le sulfate de sodium cristallise tandis que le chlorure de magnésium reste dissous. C'est par un procédé analogue que Balard l'avait retiré des eaux mères des marais salants. Pour la préparation industrielle, voir aussi Otto et Kloos [141].

Chaleur de formation : $Mg + 2\,H\,Cl$ ét. $= Mg\,Cl^2$ diss. $+ H^2 + 108\,290$ cal. (Thomsen) [138].
— — : $Mg\,O$ hyd. $+ 2\,H\,Cl$ ét. $= Mg\,Cl^2$ diss. $+ H^2O + 27\,400$ cal. (Berthelot) [139].

Propriétés physiques et chimiques. — Le chlorure de magnésium a une saveur très amère, il est extrêmement soluble dans l'eau : 0,6 p. d'eau froide et 0,273 p. d'eau bouillante. Pour la solubilité, voir Engel [142] et pour les tables de solubilité, voir Kremers [143].

Chaleur de dissolution dans l'eau : $Mg\,Cl^2, 6\,H^2O$ + eau à $t^0 = +2800$ cal. $+ 0{,}000\,025\,(t.-15)$. (Berth. et Howay) $+2950$ cal. (Thomsen).

Gerlach [144] a donné la densité à 15° des solutions aqueuses d'après leur teneur en chlorure de magnésium anhydre.

Densité des solutions aqueuses à 24° d'après Schiff [145] et à 14° d'après Oudemans [146] :

Solution renfermant $Mg\,Cl^2, 6\,H^2O$	Densité à 24°.	Densité à 14°.
10	1,0345	1,0395
20	1,0698	1,0807
30	1,1062	1,1232
40	1,1441	1,1673
50	1,1856	
60	1,2252	
70	1,2692	
80	1,3159	

La dissolution saturée, renfermant 30 pour 100 de $Mg\,Cl^2$ anhydre, bout à 115°,6. Pour les points d'ébullition des dissolutions à diverses concentrations, voir Skinner [147].

Les solutions, fortement concentrées, donnent, par refroidissement, des aiguilles incolores et déliquescentes appartenant au système orthorhombique et répondant à la formule $Mg\,Cl^2, 6\,H^2O$. (Marignac) [148].

Si l'on pousse la concentration jusqu'au moment où le sel commence à se décomposer et dégage de l'acide chlorhydrique, on peut le couler sur une plaque de marbre huilé (comme pour la potasse). Il se prend en masses blanches, répondant à l'hydrate à $6\,H^2O$, que l'on peut concasser et enfermer dans des flacons bien bouchés (Casaseca) [149]. En triturant le liquide pendant le refroidissement, on obtient l'hydrate en poudre; c'est un produit très déliquescent qui peut servir à dessécher les gaz comme le chlorure de calcium. Cet hydrate fond à 119°, mais perd de l'acide chlorhydrique à partir de 106° d'après Brandes [150]. Les solutions concentrées et bouillantes perdent également de l'acide chlorhydrique; la

1891. — [142] Engel. B. Soc. Ch. (2)-**47**-518-1887; J. Chem. Soc. 52-1887. A. 771. — [143] Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **104**-33; **105**-368; Jahresb. 41-1858. — [144] Gerlach. Z. anal. Chem. **8**-281-1869. — [145] Schiff. An. Chem. Pharm. Lieb. **108**-333; **110**-72. — [146] Oudemans. Z. anal. Chem. **7**-419-1868; Jahresb. 29-1868. — [147] Skinner. J. Chem. Soc. **61**-541-1892. — [148] Marignac. An. Min. (5)-**9**-1-1856; Jahresb. 356-1856. — [149] Casaseca. C. R. **37**-350-1853; Jahresb. 339-1855. — [150] Brandes. Br. Ar. **12**-195. — [151] S. E.

[MASSOL.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

décomposition commence au moment où elles renferment un peu moins de $6H^2O$ pour une mol. de $MgCl^2$ (Casaseca) (*loc. cit.*); il se forme de l'hydrate de magnésie. L'on doit tenir compte de cette décomposition lorsqu'on distille des eaux chargées de sels de magnésium, et l'on peut éviter le dégagement d'acide chlorhydrique en ajoutant une petite quantité de chaux dans la cucurbite de l'appareil.

Les chlorures alcalins lui donnent de la stabilité, et permettent de le dessécher; il se forme des sels doubles qui seront décrits ultérieurement.

Le chlorure de magnésium est soluble dans l'alcool éthylique : 5 p. d'alcool à 90°, et 2 p. d'alcool à 82°. Les solutions concentrées de sel anhydre dans les alcools éthylique et méthylique fortement refroidies donnent les composés $MgCl^2 + 6C^2H^5.OH$ et $MgCl^2 + 6C^2H^5.OH$, en écailles cristallines (Simon) ([151]).

L'acide chlorhydrique précipite le chlorure de magnésium de ses dissolutions concentrées (Margueritte) ([152]).

Applications et industrie. — Le chlorure de magnésium sert à la préparation du magnésium, à l'apprêt des étoffes de coton. Il constitue un produit secondaire dans le procédé de régénération Weldon lorsqu'on remplace la chaux par la magnésie (Lunge et Naville) ([153]); de même dans le procédé Solvay de la soude à l'ammoniaque, lorsqu'on substitue la magnésie à la chaux pour décomposer le chlorhydrate d'ammoniaque (Reychler) ([154]).

D'autre part, sa facile dissociation, avec mise en liberté d'acide chlorhydrique, fait que, dans la pratique industrielle, il faut éviter les eaux renfermant du chlorure de magnésium pour l'alimentation des chaudières à vapeur, car il occasionne la corrosion des générateurs de vapeur. Il est également nuisible dans le tannage des peaux, la préparation des extraits tannants, la papeterie, la sucrerie, etc.

— $MgCl^2 + 8H^2O$. — Une solution de une mol. de sel dans 10 mol. d'eau est refroidie à — 20°, il se forme un mélange des hydrates à 8 et $12H^2O$, mais, par un léger réchauffement, les cristaux à $12H^2O$ disparaissent. On obtient une poudre blanche cristalline qui se décompose à — 9°,8 (Bogorodsky) ([155]).

— $MgCl^2 + 12H^2O$. — Cet hydrate, signalé par Van t'Hoff et Meyerhoffer ([156]), a été étudié par Bogorodsky. Une dissolution, renfermant une mol. de sel anhydre pour 12 mol. d'eau, est refroidie à — 17°; il se forme rapidement des cristaux probablement quadratiques, plus légers que le liquide qui les baigne et fusibles à — 16°. Ils renferment 12,06H^2O (voy. *Chlorure de magnésium ammoniacal*, p. 972).

BROMURE DE MAGNÉSIUM $MgBr^2 = 184,28$ (Mg : 13,22 ; Br : 86,78

Le bromure de magnésium existe en petite quantité dans l'eau de la mer

Simon. J. prakt. Chem. (2)-**20**-371-1879. — ([152]) Margueritte. C. R. **43**-50-1856; Jahresb. 791-1856. — ([153]) Lunge et Naville. Traité de la fabrication de la soude **2**-82-315; **3**-540-1880. — ([154]) Reychler. D. R. P. Nr. 51450. — ([155]) Bogorodsky. J. Soc. Ch. Ph. Russe **30**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

et dans un certain nombre de sources salines. On le trouve dans les couches salines de Stassffurt et dans les eaux mères des marais salants (c'est de ces dernières que Balard a extrait le brome en 1826) et des soudes de varech. Les eaux de la mer Morte sont particulièrement riches en bromure de magnésium.

On prépare ordinairement le sel anhydre par l'action des vapeurs de brome sur un mélange de magnésie et de charbon (Löwig) [157] ou par combinaison directe du magnésium avec le brome (Gautier et Charpy) [158].

Chaleur de formation : $Mg + Br^2$ liq. $= MgBr^2 + 121\,500$ cal.
— — : $Mg + Br^2$ gaz. $= MgBr^2 + 128\,700$ cal. (Beketoff).

C'est une masse blanche, cristalline, fusible au rouge, très soluble dans l'eau avec un grand dégagement de chaleur (Serullas) [159]

$MgBr^2$ + eau = sel dissous + 45,300 cal (Beketoff).

L'acide sulfurique concentré le décompose avec mise en liberté de brome tandis que l'acide étendu donne de l'acide bromhydrique. On connaît plusieurs hydrates.

— $MgBr^2 + 6H^2O$. — On le prépare en dissolvant la magnésie calcinée dans l'acide bromhydrique, et en évaporant la solution à cristallisation [Lerch [160], Rammelsberg [161], Klein [162]].

Les cristaux sont déliquescents et se dissolvent dans l'eau avec dégagement de chaleur. Pour la densité des dissolutions aqueuses, voir Gerlach [144], Kremer [164].

— $MgBr^2 + 10H^2O$. La dissolution, abandonnée à cristallisation à la température de — 18°,5, donne l'hydrate à $10H^2O$ (Paufilloff) [165]. Il est en tablettes fines, non transparentes, fondant à — 12°.

Le bromure de magnésium est la matière première qui sert à la fabrication du brome ; on l'extrait des eaux mères des marais salants, des soudes de varech et surtout des sels des mines de Stassfurt.

IODURE DE MAGNÉSIUM $MgI^2 = 278{,}06$ (Mg : 8,76 ; I : 91,24)

On le trouve, en petite quantité, dans l'eau de la mer et dans un certain nombre d'eaux salines.

Bunsen a préparé l'iodure *anhydre* en brûlant du magnésium dans la vapeur d'iode. C'est un corps qui ressemble beaucoup au bromure, déliquescent et très soluble dans l'eau.

Le sel *hydraté* s'obtient en dissolvant la magnésie dans l'acide iodhydrique. Par concentration, on obtient assez difficilement l'hydrate cristallisé. Paufiloff (*loc. cit.*) indique qu'à + 27° on prépare un mélange de

755-1898 ; B. Soc. Ch. (3)-**22**-918-1899 ; Chem. Centr. Bl. **1**-245-1899. — [156] J. H. Van t'Hoff et Meyerhoffer. Chem. Centr. Bl. **2**-915-1898. — [157] Löwig. Ph. Mag. **33**-7-1848. — [158] Gautier et Charpy. C. R. **113**-597-1891 ; J. Chem. Soc. **62**-118-1892. — [159] Serullas. An. Ch. Ph. **48**-87-1851. — [160] O. Lerch. J. prakt. Chem. (2)-**28**-338-1883 ; J. Chem. Soc. **46**-262-1884. — [161] Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **55**-259-1842. — [162] Klein. An. Chem. Pharm. Lieb. **128**-258-1865 ; Jahresb. 155-1865. — [164] Kremers. An.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

cristaux : ceux qui fondent à + 42° constituent l'hydrate à $8H^2O$. En refroidissant à — 18°,5 et amorçant la cristallisation avec un cristal de bromure à $10H^2O$, il obtient l'hydrate : $MgI^2 + 10H^2O$ dont le point de fusion est + 23°. Lerch (*loc. cit.*) a préparé l'hydrate à $8H^2O$.

L'iodure de magnésium est assez instable; en présence de l'eau et à chaud, il se décompose en hydrate de magnésie et acide iodhydrique [Berzélius ([114]), Vanklyn et Chapmann ([131])].

Chaleur de formation : $Mg + I^2 = MgI^2$ sol. + 84000 cal.
— — : $Mg + I^2 = MgI^2$ gazeux + 97600 cal.
Chaleur de dissolution : MgI^2 + eau = sel dissous + 49800 cal. (Beketoff).

Pour les densités des dissolutions aqueuses, voir : Gerlach ([154]), Kremer ([168]).

— $MgCl^2$, $2ICl^3 + 5H^2O$. — Cette combinaison est signalée par Filhol ([169]).

Sous-oxyde de magnésium. — Beetz ([170]) aurait obtenu ce composé en faisant passer un courant électrique dans une dissolution aqueuse de sulfate de magnésium, ou, encore, en électrolysant le chlorure de sodium avec des électrodes en magnésium. Il se sépare, à l'anode, un enduit noir, qui décompose l'eau en dégageant de l'hydrogène avec formation d'un précipité blanc, soluble dans les acides et dans les dissolutions de sulfate de magnésium et de chlorure de magnésium. Voir aussi Gore ([171]).

OXYDE DE MAGNÉSIUM $MgO = 40{,}56$ (Mg : 60,557 ; O : 39.643)

État naturel. — On le trouve, dans la nature, cristallisé en octaèdres réguliers, transparents, d'un gris plus ou moins verdâtre, disséminés dans les blocs éruptifs de la Somma. On le désigne sous le nom de *périclase*. Dur. = 6. Densité 3,674.

Historique. — L'oxyde de magnésium était connu au commencement du XVIIe siècle. On vendait à Rome, sous le nom de *magnésie blanche*, une poudre qui, disait-on, avait la propriété de guérir toutes les maladies [Valentini ([172 a]), Lembeken ([172 b])].

Plus tard, on trouva que cette poudre, que l'on croyait être de la c' aux, se retirait du sel d'Epsom, et Black prouva, en 1775, qu'elle constituait une espèce particulière de terre : on lui donna tantôt le nom de magnésie, tantôt celui de terre amère [Berzélius ([172]), Glass ([172 a]), Ingram ([172 b]), Schaeffer ([172 c]), Norell ([172 d]), Macquer ([172 e])].

Ph. Chem. Pogg. **108**-115-1859. — ([165]) Paufilloff. J. Soc. Ch. Ph. Russe 254-1894; B. Soc. Ch. (3)-**14**-440-1895; Chem. Centr. Bl. **2**-610-1894. — ([168]) Kremer. An. Ph. Chem. Pogg. **111**-62-1860. — ([169]) Filhol. J. Pharm. Ch. **25**-442-1859. — ([170]) Beetz. An. Ph. Chem. Pogg. **127**-45-1866; Jahresb. 172-1866; Ph. Mag. (4)-**32**-269-1866. — ([171]) Gore. Chem. N. **50**-157-1884. — ([172 a]) Lembcken. Magnesia alba, novum et innoxium purgans polychrestum medicamentum submittit. 4° Jenæ 1709. — ([172]) Berzélius. Traité de chimie **2**-365-1830. — ([172 a]) Glass. An essay on magnesia alba; wherein its history is attempted, its virtues pointed ont, and the use of it recommanded. 8° Oxford, 1764. — ([172 b]) Ingram. An inquiry into the origin of magnesia alba and the properties of Epsom Waters, demonstrating that magnesie, made with those exceeds all others. 8° London, 1767. — ([172 c]) J. Schaeffer. De magnesia. 4° Argentorati 1774. — ([172 d]) Norell. Diss. chem. de magnesia

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Préparation. — L'oxyde de magnésium se prépare, ordinairement, par calcination du carbonate de magnésie, jusqu'à ce que le produit ne fasse plus effervescence par les acides [Planche ([173]), Mohr ([174])]. Il se forme également dans la combustion du magnésium, la calcination de l'hydrate, de l'azotate, et du chlorure hydraté, en humectant d'eau le résidu à plusieurs reprises; par la décomposition du chlorure fondu par la vapeur d'eau [Pelouze ([175]), Debray ([176]), Solway ([177]), Franck ([178]), Heinzerling et Schmidt ([179]), Kunther ([180]), Lunge ([181]), Closson ([182]), Scheibler ([183]), Wilde ([184]), Eschelmann ([185])].

Chaleur de formation Mg + O = Mg O anhydre + 143 400 cal, Berthelot ([186]) Ditte ([186 *a*]).

Propriétés. — C'est une poudre blanche, volumineuse, inodore, insipide. Longtemps considérée comme infusible, Despretz ([187]) put la fondre en 1849 en combinant l'action d'un fort courant électrique (185 éléments Bunsen) et d'une grande lentille qui concentrait les rayons du soleil. Moissan ([188]) l'a volatilisée au four électrique.

La magnésie cristallisée (périclase) a été reproduite artificiellement; suivant le mode de préparation, les cristaux se présentent sous des formes différentes. Ebelmen ([189]), en chauffant au four à porcelaine un mélange de borate de magnésium et de chaux vive, a obtenu des paillettes cubiques et des octaèdres. Dumas ([190]) a trouvé des lames transparentes et hexagonales dans le chlorure de magnésium fondu et partiellement décomposé.

H. Deville ([191]) a reproduit le périclase en octaèdres réguliers en chauffant la magnésie dans un courant de gaz chlorhydrique. Debray ([176]) l'a reproduit également en chauffant très fortement un mélange de sulfate de magnésie et de sulfate alcalin. Brügelmann ([192]), Otto et Kloos ([141]) l'ont obtenu aussi cristallisé en octaèdres. Moissan a préparé cet oxyde sous forme de cristaux transparents par distillation de la magnésie au four électrique ([192 *a*]), Heussler ([492 *b*]) l'a observé aussi après fusion au four électrique.

Enfin de Schulten ([193]), en fondant dans une capsule en argent 200 grammes de potasse caustique et 8 à 9 grammes de magnésie calcinée et laissant refroidir lentement, a retrouvé, au milieu du résidu

alba. 4° Upsaliæ 1775. — ([172 *c*]) Macquer. Réflexions sur la magnésie du sel d'Epsom. Hist. Soc. Roy. de Méd. Paris 1779. — ([173]) Planche. *B. Pharm.* **2**-71-1810. — ([174]) Mohr. N. Rep. für Pharm. **1**-55-1852. — ([175]) Pelouze. C. R. **52**-1267-1861. — ([176]) Debray. C. R. **52**-985-1861; Jahresb. 8-1861. — ([177]) Solvay. Engl. P. 9 et 12 janvier 1877. — ([178]) Frank. Z. Chem. Grosgew. **2**-396. — ([179]) Heinzerling et Schmidt. D. R. P. Nr. 41 996. — ([180]) Kunther. D. R. P. Nr. 41 551. — ([181]) Lunge. Sodaindustrie, **2**-156-833; Traité de la fabrication de la soude, 1880. — ([182]) Closson. D. R. P. Nr. 11 456. — ([183]) Scheibler. D. R. P. Nr. 14 936 et 16 578. — ([184]) Wilde. D. R. P. Nr. 50 155. — ([185]) Eschelmann. Ch. J. **2**-25-51-1889; Chem. Zeit. 214-1889. — ([186]) Berthelot. Therm. Donn. Exper. **2**-257-1897. — ([186 *a*]) Ditte. C. R. **72**-762-858-1871; Jahresb. 73-1871. — ([187]) Despretz. C. R. **28**-755-1849; Jahresb. 35-1849. — ([188]) Moissan. C. R. **116**-1429-1893. — ([189]) Ebelmen. C. R. **33**-525-1851; Jahresb. 15-1851. — ([190]) Dumas. An. Ch. Ph. (3)-**55**-187-1859; Jahresb. 5-1859; C. R. **52**-1267-1861. — ([191]) H. Deville. C. R. **53**-199-1267-1861; Jahresb. 7-1861. — ([192]) Brügelmann. Z. anal. Chem. **29**-125-1890; J. Chem. Soc. **58**-850-1890. — ([192 *a*]) Moissan. Le four électrique,

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

insoluble dans l'eau et l'acide très étendu, des octaèdres réguliers, limpides dont la densité, à 15°, est 3,566.

Dans tous les cas, les cristaux appartiennent au système cubique. Suivant le mode de préparation, la densité varie de 3,20 à 3,65 [Ebelmen, (*loc. cit.*), Rose (194), Ditte (195)]. (Moissan) (196) a trouvé 3,654 pour la magnésie fondue au four électrique.

La solubilité dans l'eau et les acides subit également de grandes variations [O. Henry (197), Fyfe (198)]. L'oxyde, préparé par la calcination du chlorure ou du nitrate, se transforme lentement au contact de l'eau en une masse cristalline d'hydrate MgO^2H^2.

Chaleur d'hydratation : $MgO + H^2O = MgO^2H^2 + 5400$ cal. environ (Berthelot).

Au contact de l'air, l'oxyde de magnésium absorbe l'humidité et l'acide carbonique. Il se dissout très facilement dans les acides et forme des sels généralement solubles dans l'eau. Dans le vide, la magnésie calcinée émet une phosphorescence rose opalescente, mais ne donne pas de raies spectrales (Crookes) (199); calcinée avec de l'oxyde de chrome, elle devient légèrement fluorescente (Lecoq de Boisbaudran) (200).

Usages. — L'oxyde de magnésium, chauffé au rouge blanc, émet la même lumière que le magnésium brûlant à l'air, aussi, est-il employé dans l'éclairage oxyhydrique [Caron (201), Tessié du Motay (202), Hoffmann (203)].

H. Deville (204) a signalé l'hydraulicité de la magnésie faiblement calcinée; maintenue sous l'eau pendant plusieurs semaines, elle devient assez dure pour rayer le marbre. Mélangée avec de la craie ou du sable de Fontainebleau, elle forme pâte, se moule assez bien et donne, après quelque temps de séjour sous l'eau, des produits très solides. C'est ce qui explique l'emploi, en Angleterre, de certaines dolomies, modérément calcinées, comme chaux hydrauliques et ciments. Si la magnésie a été trop fortement calcinée, elle ne fait plus prise avec l'eau. [Debray (205), Vicat (206), Berthier (207), Sorel (208), Lechartier (209), Knapp (210)].

Sa résistance aux plus hautes températures la fait employer comme matière réfractaire de préférence à la chaux qui se délite plus facilement; on en fabrique des creusets, des briques, des fourneaux, etc... (Caron, *loc. cit.*). Endemann (211) en fabrique des pierres artificielles.

Usages médicaux. — Elle est utilisée depuis fort longtemps en théra-

p. 54. — (192 *b*) Heussler. Z. anorg. Chem. **11**-298-1896. — (195) De Schulten. B. Soc. Min. **21**-87-1898; B. Soc. Ch. (3)-**21**-545-1899. — (194) H. Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **74**-457-1848; Jahresb. 396-1847-48. — (195) Ditte. C. R. **73**-111-191-270-1871; Jahresb. 74-1871. — (196) Moissan. C. R. **118**-506-1894; J. Pharm. Ch. (5)-**29**-566-1894; Chem. Centr. Bl. **1**-720-1894. — (197) O. Henry. J. Pharm. Ch. **13**-2-1827. — (198) Fyfe. Edimb. Phil. J. **5**-505. — (199) Crookes. Proc. Roy. Soc. **42**-111; J. Chem. Soc. **52**-1068-1887. — (200) Lecoq de Boisbaudran. C. R. **104**-550-1887; J. Chem. Soc. **52**-409-1887. — (201) Caron. C. R. **66**-859-850-1868; Jahresb. 941-978-1868. — (202) Tessié du Motay et Maréchal. B. Soc. Ch. (2)-**10**-518-1868; Jahresb. 941-1868. — (203) Hoffmann. Ber. ub. d. Entw. Chem. Ind. 555-1875. — (204) H. Deville. C. R. **61**-975-1865; Jahresb. 174-798-1865; J. Pharm. Ch. (4)-**3**-114-1866. — (205) Daubrée. C. R. **86**-517-1878. — (206) Vicat. C. R. **2**-558-1856; **4**-82-1857. — (207) Berthier. An. Min. **18**-480. — (208) Sorel. Polyt. J. Dingler 185-292-1867; C. R. **65**-102-1867. — (209) Lechartier. J. Pharm. Ch. (5)-**14**-142-1886. — (210) Knapp. Polyt. J. Dingler

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

peutique [Valentini (2), Lembeken (171 a), Schmidt (211 b), Henry (211 c)]. On emploie assez fréquemment la magnésie calcinée comme purgatif à la dose de 8 à 10 grammes. A la dose de quelques décigrammes, elle est conseillée contre les aigreurs d'estomac.

Bussy (212) l'a préconisée comme contrepoison de l'acide arsénieux. Lepage (213), Peltier (214), Cadet de Gassicourt (215), Ph. de Clermont et J. Frommel (216), Roucher (217), l'ont indiquée comme antidote du sulfate de cuivre; Buisson (218) l'emploie dans l'empoisonnement par le phosphore; enfin, elle sert depuis fort longtemps comme contrepoison des acides.

MAGNÉSIE HYDRATÉE MgO^2H^2

ÉTAT NATUREL. — La magnésie hydratée se trouve, dans la nature, en lames hexagonales, flexibles, transparentes, d'un éclat nacré, *brucite*; ou en masses cristallines fibreuses, *némalite*, de couleur blanc grisâtre ou verdâtre. Dur. = 1,5. Dens. = 2,35.

On l'a trouvée dans l'Amérique septentrionale, près de Hoboken, en Europe, aux îles Orkney, toujours dans la serpentine.

PRÉPARATION. — L'hydrate de magnésium s'obtient en précipitant un sel de magnésium par la potasse ou la soude, en léger excès. Suivant Warrington, la précipitation n'est pas complète, mais elle l'est d'autant plus que l'excès d'alcali est plus considérable. Par l'ammoniaque, la précipitation est très incomplète; la plupart des auteurs indiquent que la moitié de la magnésie reste en dissolution, mais, d'après Pibram (220), il n'en resterait que 1/10 si l'on attend 24 heures; d'après Henry (220 a), la présence des alcalis augmente la solubilité. Au contact d'un sel ammoniacal la précipitation est nulle.

On peut aussi traiter la magnésie calcinée par l'eau et sécher à 100° (Rose) (221). A. de Schulten (222) a reproduit l'hydrate cristallisé (brucite artificielle) en traitant le chlorure de magnésium dissous par la potasse, faisant bouillir jusqu'à dissolution complète et laissant refroidir (V. Hermann) (198).

Chaleur de formation : $Mg + O^2 + H^2 = MgO^2H^2 + 217\,800$ cal.
— — : $Mg + O + H^2O = MgO$ hydraté $+ 148\,800$ cal. (Berthelot).

PROPRIÉTÉS. — Poudre blanche légère, presque insoluble dans l'eau 1 p. dans 4000 p. d'eau; la magnésie calcinée est encore moins soluble :

202-513-1871. — (211) ENDEMANN. J. Chem. Ind. 127-1895; B. Soc. Ch. (3)-**14**-868-1895. — (211 a) SCHMIDT. De magnesia alba. 4° Edinburgi. 1752. — (211 b) HENRY. An essay on magnesia alba on the following subjects : 1° On the preparation, calcination and medicinal uses of magnesia alba; 2° On the solvent qualities of calcinated magnesia; 3° etc. 8° London, 1775. — (212) BUSSY. C. R. **22**-845-924-1846; J. Pharm. Ch. (3)-**10**-39-1846. — (213) LEPAGE. J. Pharm. Ch. (3)-**10**-81-1846. — (214) PELTIER. J. Pharm. Ch. (3)-**11**-278-1847. — (215) CADET DE GASSICOURT. J. Pharm. Ch. (3)-**13**-176-1848. — (216) PH. DE CLERMONT et FROMMEL. C. R. **87**-532-1878; An. Ch. Ph. (5)-**18**-201-1879. — (217) ROUCHER. J. Pharm. Ch. (3)-**20**-376-1851. — (218) BUISSON. C. R. **52**-976-1861. — (220) PIBRAM. Jahresb. 174-1866; Pharm. Viertelj. **15**-194-1866. — (220 a) HENRY. 197. — (221) ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **86**-285-1852. — (222) A. DE SCHULTEN. C. R. **101**-72-1885; J. Pharm. Ch. (5)-

[MASSOL.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

1 p. dans 5800 p. d'eau à 15° d'après O. Henry ([197]); dans 36 000 p. d'eau bouillante d'après Fyfe ([198]); dans 55 368 p. d'eau froide ou chaude d'après Fresenius ([221]), et 1 p. dans 100 000 à 200 000 p. d'après Bunsen. Cette faible solubilité est cependant suffisante pour que, humectée d'eau, elle bleuisse le papier de tournesol; la brucite a, de même, une réaction alcaline (Kenngott) ([225]). Elle est facilement soluble dans les acides, mais ne se dissout pas dans l'eau sucrée (Bernard et Ehrmann) ([226]). Elle se déshydrate par la chaleur; desséchée à 100°, elle se transforme en une masse demi-transparente, rude au toucher (Gmelin-Kraut) ([227]).

Applications. — Industriellement, on extrait de grandes quantités de magnésie hydratée des eaux mères des marais salants [Schlœsing ([228]), Gutzkoff ([229])]. Ce produit sert à préparer des ciments (ciment magnésien de Sorel) ([208]), des produits réfractaires (Schwartz) ([230]), des pierres artificielles [Terp ([231]), Lotz ([232])]. On l'utilise aussi pour l'industrie de l'ammoniaque et dans la fabrication de la soude par l'ammoniaque où elle remplace la chaux (Lunge), dans la fabrication du sucre de betterave, pour purifier l'eau, etc.

Peroxyde de magnésium. — Weltzien ([233]) a obtenu un hydrate soluble en faisant réagir le magnésium sur le peroxyde d'hydrogène. La dissolution, très alcaline, fournit, par évaporation, une masse blanche, soluble dans l'eau, à laquelle il attribue la formule MgO^2H^2. Prudhomme ([234]) donne à ce composé la formule $3Mg(OH)^2 + MgO(OH)^2$ et le considère comme renfermant du peroxyde, qui ne perd son oxygène qu'à 300°. Le même produit se formerait en mélangeant du bioxyde de sodium avec de la magnésie hydratée (Reinhardt, Wagnitz).

Oxychlorures de magnésium. — On a préparé plusieurs oxychlorures. Sorel ([236]), en gâchant de la magnésie fortement chauffée, avec une solution concentrée de chlorure de magnésium, avait obtenu, à l'abri de l'air, au bout de six mois, un corps blanc très dur auquel il assigna la formule :

$$MgCl^2\,5MgO, 17H^2O = 2MgClOH, 4MgO^2H^2 + 12H^2O.$$

Bender ([237]) attribua ce durcissement à la formation des oxychlorures : $MgCl^2, 5MgO, +14H^2O$, et $MgCl^2, 9MgO, 24H^2O$.

Davis ([238]) en ajoutant de l'ammoniaque à une solution de chlo-

12-521-1885. — ([225]) Hermann. J. prakt. Chem. **82**-368-1861; J. Pharm. Ch. (5)-**40**-259-1861. — ([226]) Fresenius. An. Chem. Pharm. Lieb. **59**-117-1846. — ([225]) Kenngott. J. prakt. Chem. **101**-1-1867. — ([226]) Bernard et Ehrmann. C. R. **83**-1259-1876; Chem. Centr. Bl. 117-1877. — ([228]) Th. Schlœsing. C. R. **93**-156-215-276-1881; J. Pharm. Ch. (5)-**4**-584-1881. — ([229]) Gutzkoff. J. Pharm. Ch. (5)-**20**-272-1889. — ([230]) Schwartz Polyt. J. Dingler **186**-25-1867; Jahresb. 915-1867. — ([231]) Terp. D. R. P. Nr. 65 407. — ([232]) Lotz. D. R. P. Nr. 66 103. — ([233]) Weltzien. An. Chem. Pharm. Lieb. **138**-152-1866; Jahresb. 107-1866; B. Soc. Ch. (2)-**5**-263-1866. — ([234]) Prudhomme. C. R. **112**-1574-1891; J. Pharm. Ch. (5)-**24**-457-1891. — ([236]) Sorel. C. R. **65**-102-1867; Jahresb. 915-1867. — ([237]) Bender. Z. anorg. Chem. **4**-644; An. Chem. Pharm. Lieb. **159**-341-1871; Jahresb. 285-1871; B. Soc. Ch. **15**-42-1871; J. Chem. Soc. **24**-1168-1871. — ([238]) Davis. Chem. N. **25**-258-1872; Jahresb. 259-1872. — ([239]) Krause. An. Chem. Pharm. Lieb. **165**-58-1872; Jahresb. 257-1875. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

rure de magnésium, a obtenu un dépôt blanc cristallin de formule :

$$MgCl^2.5MgO,15H^2O.$$

Krause (239) mélange la magnésie avec un grand excès d'une solution de chlorure de magnésium, chauffe au bain-marie en agitant continuellement, lave à l'eau pour enlever l'excès de chlorure et obtient des aiguilles blanches correspondant à la formule $MgCl^2,5MgO,18H^2O$, qui, séchées à 110°, donnent $MgCl^2,10MgO,14H^2O$.

André (240) chauffe 400 grammes de chlorure de magnésium cristallisé avec 20 grammes de magnésie calcinée et 500 grammes d'eau et obtient un autre oxychlorure $MgCl^2,MgO,16H^2O$ qui, séché dans le vide, perd $10H^2O$.

Tous ces oxychlorures perdent de l'eau par la calcination. Chauffés longtemps avec de l'eau, ils lui cèdent leur chlorure de magnésium et fournissent un hydrate de magnésie MgO^2H^2, en masse dure, analogue à la brucite, mais non cristallisé (Bender) (*loc. cit.*).

Chaleur de formation : $MgCl^2 + MgO$ anhyd. $= MgCl^2, MgO + 20000$ cal.
— — : $MgCl^2 + MgO + 6H^2O$ liq. $= MgCl^2, MgO, 6H^2O + 27500$ cal.
— — : $MgCl^2$ anhydr. $+ MgO$ hydr. $+ 16H^2O$ liq. $= MgCl^2, MgO, 16H^2O + 41500$ cal. (André) (241).

Usages. — Sorel (*loc. cit.*) emploie un ciment formé de 1 p. d'oxychlorure mélangé avec 20 fois son poids de sable.

Hypochlorite de magnésium $Mg(ClO)^2$. — Berthollet a observé que la magnésie enlève son odeur à l'eau de chlore. Balard a obtenu ce composé à l'état de dissolution en traitant la magnésie par l'acide hypochloreux; Grouvelle (242), Lunge et Landolt (243) font agir le chlore sur la magnésie en suspension dans l'eau; Bolley et Jokisch (244) le préparent aussi par double décomposition avec des solutions d'hypochlorite de chaux et de sulfate de magnésium.

C'est un décolorant qui peut être employé pour le blanchiment et qui est moins dangereux pour cet usage que le chlorure de chaux, la magnésie étant moins caustique que la chaux (Bolley) (245). Les dissolutions se décomposent peu à peu en chlorure et chlorate (Balard) (246).

Chlorate de magnésium $(ClO^3)^2Mg + 6H^2O$. — Berzélius (247) a préparé ce sel par double décomposition entre le chlorate de potassium et le fluosiliciure de magnésium. Wächter (248) emploie le chlorate de baryum et le sulfate de magnésium.

Les solutions évaporées donnent une masse feuilletée, déliquescente, fusible à 40° dans son eau de cristallisation. Chauffé rapidement à 120°, le sel perd de l'eau et commence à se décomposer en chlore, oxygène et magnésie. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool.

(240) André. C. R. **94**-444-1882; J. Pharm. Ch. (5)-**5**-627-1882. — (241) André. An. Ch. Ph. (6)-**3**-79-1884. — (242) Grouvelle. An. Ch. Ph. **17**-57-1821; J. Chem. Ph. Sweig. **33**-428-1821. — (243) Lunge et Landolt. Jahresb. techn. **8**-90. — (244) Bolley et Jokisch. Polyt. J. Dingler **182**-79-1866; Jahresb. 855-1866. — (245) Bolley. B. Soc. Ch. **7**-524-1867. — (246) Balard. An. Ch. Ph. **57**-226-1834. — (247) Berzélius. Traité de chimie **4**-99-1831. — (248) Wächter. J. prakt. Chem. **30**-525-1843. — (249) Serullas. J. Chim. Méd. **7**-97-1831;

[MASSOL.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Perchlorate de magnésium $(ClO^4)^2Mg$. — On traite l'oxyde de magnésium par l'acide perchlorique; la solution évaporée donne des aiguilles déliquescentes, solubles dans l'alcool (Serullas) (249).

Oxybromure de magnésium $MgBr^2, 5MgO, 12H^2O$. — Cette combinaison a été récemment obtenue par Tassilly (250) en petits cristaux, aciculaires, groupés en houppes, agissant sur la lumière polarisée. Ils s'altèrent facilement à l'air et absorbent de l'acide carbonique. Séchés à 120°, ils donnent l'hydrate à $6H^2O$. L'eau et l'alcool les décomposent.

Hypobromite de magnésium. — Ce sel est peu connu. La magnésie, agitée avec de l'eau bromée, donne une solution jaunâtre qui pâlit rapidement. Cette combinaison se décompose par la chaleur ou l'évaporation dans le vide en brome libre et magnésie. Avec un excès de brome, il se forme du bromure et du bromate de magnésium (Balard) (*loc. cit.*).

Bromate de magnésium $(BrO^3)^2Mg + 6H^2O$. — On peut préparer ce sel en dissolvant la magnésie ou le carbonate dans une solution aqueuse d'acide bromique (Löwig) ou en traitant le fluosilicate de magnésium par le bromate de potassium.

La dissolution évaporée donne des octaèdres réguliers, efflorescents, à 6 molécules d'eau, fusibles dans leur eau de cristallisation et devenant anhydres à 200°. Le sel est soluble dans 1,4 p. d'eau froide (Rammelsberg) (251); calciné, il se décompose en oxyde de magnésium, brome et oxygène.

Hypoiodite de magnésium $Mg(IO^2)^2$. — La magnésie, traitée par l'eau iodée, donne des flocons rouge brun qui se déposent tandis qu'il reste, en dissolution, un peu d'iodate et d'iodure de magnésium.

Le produit séché devient brun, il se décompose à chaud en MgO et I. Par l'ébullition avec l'eau, il se décompose en iodure et oxyde de magnésium (Gay-Lussac). Il se forme aussi lorsque l'on détermine la précipitation de la magnésie en présence d'iode (Walker et Kay) (252).

Iodate de magnésium $(IO^3)^2Mg + 4H^2O$. — On l'obtient en dissolvant la magnésie ou le carbonate dans une solution d'acide iodique (Millon) (253), ou par double décomposition entre le nitrate de magnésium et un iodate alcalin (Ditte) (254).

Il est en petits cristaux brillants, clinorhombiques (Marignac) (255). Ils renferment 4 mol. d'eau qu'ils perdent en partie à 150° en donnant l'hydrate $Mg(IO^3)^2, H^2O$ (Millon) et ne se déshydratent complètement qu'à 210° (Ditte). Ils se dissolvent dans 9,45 p. d'eau à 15° et 3,04 p. d'eau à 100°. Par la chaleur, le sel se décompose en oxyde de magnésium, iode et oxygène.

An. Ch. Ph. **45**-270-1850; An. Ph. Chem. Pogg. **21**-104-1851. — (250) Tassilly. C. R. **125**-605-1897; B. Soc. Ch. (3)-**17**-964-1897; Chem. Centr. Bl. **2**-1098-1897. — (251) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **52**-89-1841. — (252) Walker et Kay. Proc. Roy. Soc. Edinburg 256-1896; Chem. Centr. Bl. **1**-557-1897. — (253) Millon. An. Ch. Ph. (5)-**9**-422-1845. — (254) Ditte. Recherches sur l'acide iodique. Paris 69-1870. — (255) Marignac. An. Min. (5 -

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Periodate de magnésium $Mg(IO^4)^2$. — Il se forme lorsqu'on dissout le carbonate de magnésie dans une solution concentrée d'acide periodique; il se précipite d'abord un sel basique $Mg(IO^4)^2, MgO + 12H^2O$, peu soluble, et les eaux mères concentrées donnent le periodate normal $Mg(IO^4)^2 + 10H^2O$, qui est très soluble. Sa dissolution aqueuse est fortement acide (Rammelsberg) ([256]).

$Mg(IO^4)^2, MgO + 12H^2O$. — Ce sel se prépare comme ci-dessus; séché à 100°, il donne l'hydrate $Mg(IO^4)^2MgO + 3H^2O$ (Langlois) ([257]); il est en cristaux prismatiques. Rammelsberg (*loc. cit.*) a obtenu l'hydrate à $15H^2O$ en dissolvant le periodate tétramagnésique dans l'acide iodique et aussi par l'action du sulfate de magnésium sur le periodate de sodium.

Les eaux-mères de la préparation ci-dessus, neutralisées par le carbonate de sodium, donnent un dépôt amorphe qui, séché à l'air, correspond à la formule $Mg(IO^4)^2, 3MgO + 9H^2O$ et qui se décompose par la chaleur en MgI et MgO (Rammelsberg). L'acide periodique, saturé par un excès de carbonate de magnésie, donne l'hydrate à $6H^2O$, dépôt cristallin qui se déshydrate à 100°.

SULFURE DE MAGNÉSIUM $MgS = 56,42$ (Mg : 43,18; S : 56,82)

Préparation. — On l'obtient difficilement par l'union directe du soufre et du magnésium : le soufre distille, en majeure partie, sans se combiner. Reichel ([258]) dirige sur du magnésium chauffé au rouge de la vapeur de soufre à l'aide d'un courant d'hydrogène et obtient un produit amorphe, rouge clair. Parkinson ([259]) chauffe un mélange de magnésium en limaille et de fleur de soufre dans la vapeur de soufre, et obtient une masse gris d'acier. Frémy ([260]) l'avait préparé par l'action de la vapeur de sulfure de carbone sur un mélange de magnésie et de charbon. Il se forme aussi lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré sur la magnésie chauffée au rouge, ou mieux, sur un mélange de magnésium en limaille et de soufre, ou encore lorsqu'on plonge le magnésium enflammé dans l'hydrogène sulfuré sec (Kessler) ([261]).

Berthier a constaté que le sulfate de magnésium, chauffé au rouge blanc (vers 1200°), dans un creuset brasqué, est partiellement réduit et donne un sulfure mélangé avec une forte proportion de magnésie. Briegleb et Geuther ([261 a]) calcinent l'azoture de magnésium dans un courant d'hydrogène sulfuré. Enfin Mourlot ([262]), en chauffant le sulfure amorphe dans une nacelle de charbon au four électrique Moissan, a obtenu une masse fondue

12-71-1857; Jahresb. 125-1857. — ([256]) Rammelsberg. Ber. Chem. Gesell. **72**-131-1868; J. prakt. Chem. **104**-434-1868; An. Ph. Chem. Pogg. **134**-499-1868; Jahresb. 165-1868. — ([257]) Langlois. An. Ch. Ph. (3)-**34**-268-1852; Jahresb. 345-1852. — ([258]) Reichel. J. prakt. Chem. (2)-**12**-55-1875; Jahresb. 200-1875; J. Chem. Soc. **29**-45-1876. — ([259]) Parkinson. J. Chem. Soc. (2)-**5**-127-309-1867; Jahresb. 194-1867. — ([260]) Frémy. An. Ch. Ph. (3)-**38**-324-1853; Jahresb. 326-1853. — ([261]) Kessler. Ber. Chem. Gesell. **2**-369-1869; Jahresb. 193-1869. — ([261 a]) Briegleb et Geuther. An. Chem. Pharm. Lieb. **123**-236-1862. — ([262]) Mourlot. C. R. **127**-180-1898; B. Soc. Ch. **19**-1027-1898; Chem. Centr. Bl. **2**-469-1898.

[MASSOL.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

formée de gros globules à cassure cristalline présentant souvent des géodes tapissées de cristaux cubiques.

Chaleur de formation : $Mg + S = MgS + 79400$ cal. (Sabatier [263]).

Propriétés. — Le sulfure de magnésium est en masses gris jaunâtre, demi-fondues, poreuses, dégageant de l'hydrogène sulfuré à l'air humide et décomposées par l'eau froide avec formation de sulfhydrate MgS^2H^2 (Frémy); à l'ébullition, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et il reste de la magnésie hydratée exempte de soufre (Pelouze) ([264]); c'est ce qui explique pourquoi les procédés par voie humide ne permettent pas de préparer le monosulfure de magnésium.

L'hydrogène, l'oxyde de carbone et l'acide carbonique bien secs sont sans action; la vapeur d'eau surchauffée donne MgO, S, SO^2 et H^2S (Schumann) ([265]). Les acides fluorhydrique, chlorhydrique, sulfurique l'attaquent en dégageant de l'hydrogène sulfuré; l'acide azotique donne du soufre (Mourlot).

Il est à peu près infusible au fourneau à vent et difficilement fusible au four électrique; il ne s'altère pas si on le chauffe à l'abri de l'air, mais en présence de l'oxygène, il se transforme en oxyde de magnésium et acide sulfureux. Au four électrique avec du carbure de calcium, il est décomposé, le magnésium se volatilise et il reste du sulfure de calcium (Geelmuyden) ([266]). Fondu avec du fer ou du cuivre, il donne les sulfures de ces métaux, mais on ne peut isoler le magnésium [Reichel (*loc. cit.*). Petitjean ([21])].

Polysulfures de magnésium MgS^3, MgS^4, MgS^5. — On obtient un mélange de polysulfures de magnésium, en traitant le monosulfure par l'eau chaude. C'est un liquide jaune foncé qui se décompose à l'air ou par l'ébullition en soufre, hydrogène sulfuré et hydrate de magnésie. Il dissout les sulfures d'antimoine et d'arsenic (Reichel) (*loc. cit.*). J. Stingl et Morewski ([268]) ont obtenu Mg^4S^5 en faisant réagir le polysulfure de calcium sur le chlorure de magnésium.

Sulfhydrate de magnésium $Mg(SH)^2$. — On peut préparer ce composé en dissolvant le monosulfure de magnésium dans l'eau froide (Reichel). Il se forme lorsqu'on dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans l'eau contenant en suspension de la magnésie (Pelouze) (*loc. cit.*) ou du carbonate de magnésium [Béchamp ([269]), Naudin et Montholon ([270])].

Béchamp et Thomsen ([271]) le préparent par double décomposition avec un sel de magnésium et du sulfhydrate de baryum; les sulfures de sodium et de potassium donnent aussi du sulfhydrate de magnésium mais

— ([263]) Sabatier. C. R. **90**-819-1880; An. Ch. Ph. (5)-**22**-86-1881. — ([264]) Pelouze. C. R. **62**-108-114-1866; An. Ch. Ph. (4)-**7**-172-1866; Jahresb. 174-1866. — ([265]) Schumann. An. Chem. Pharm. Lieb. **187**-306-1877. — ([266]) Geelmuyden. C. R. **130**-1026-1900; B. Soc. Ch. **23**-635-1900; Chem. Centr. Bl. **1**-1011-1900. — ([268]) J. Stingl et Morewski. J. prakt. Chem. (2)-**20**-81-1879. — ([269]) Béchamp. An. Ch. Ph. (4)-**16**-245-1869. — ([270]) Naudin et Montholon. C. R. **83**-58-1876. — ([271]) Thomsen. An. Ph. Chem. Pogg. **140**-526-1870. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

il se précipite de l'hydrate de magnésie en quantité plus ou moins considérable suivant la proportion de réactif employée (Berzélius)(272).

Chaleur de formation : $Mg + S^2 + H^2 +$ eau = sel dissous = 114880 cal.
— — : MgO hydraté + $2H^2S$ diss. = sel dissous + 15680 cal. (Thomsen)(138).

On ne connaît le sulfhydrate de magnésium qu'en dissolution aqueuse. Très instable, elle se décompose, par évaporation dans le vide ou par ébullition, en hydrogène sulfuré et magnésie hydratée.

Oxysulfure de magnésium MgS, MgO. — C'est une masse amorphe, infusible et rougeâtre, que l'on obtient en dirigeant des vapeurs de sulfure de carbone et de l'acide carbonique sur la magnésie chauffée au rouge (Reichel)(277).

Hyposulfite de magnésium $S^2O^3Mg + 6H^2O$. — On le prépare en faisant bouillir le sulfite de magnésium avec de la fleur de soufre (Herschel et Rammelsberg)(278) ou bien par double décomposition entre le sulfate de magnésium et l'hyposulfite de baryum ou de strontium [Rammelsberg(279), Letts(280)] ou encore en dirigeant un courant d'anhydride sulfureux dans une dissolution de sulfure de magnésium, jusqu'à décoloration (Berzélius)(281).

La solution, évaporée en présence d'acide sulfurique, cristallise en prismes rectangulaires, terminés par les faces de l'octaèdre, renfermant $6H^2O$. Chauffés, ils perdent environ $3H^2O$ vers 150°, et se décomposent à une température plus élevée en eau, gaz sulfureux, soufre qui se volatilisent, et magnésie, sulfite et sulfate de magnésium qui restent comme résidu. Très facilement soluble dans l'eau, ce sel est insoluble dans l'alcool (Rammelsberg).

SULFITE DE MAGNÉSIUM $SO^3Mg = 104,42$

On prépare ce sel en faisant passer un courant d'anhydride sulfureux dans de l'eau tenant en suspension du carbonate de magnésium, et évaporant la solution obtenue [Berzélius(281), Hager(283), Archbold(284), Davis(285)]. Il se forme en même temps que l'hyposulfate et le trithionate de magnésium, lorsqu'on traite le magnésium par une solution aqueuse d'acide sulfureux [Schweitzer(286), Musspratt].

La solution aqueuse, saturée par un excès de gaz sulfureux, donne, par évaporation des tétraèdres ou des prismes rhomboïdaux transparents, renfermant sensiblement $5H^2O$; des cristaux hexagonaux, d'après Werther(287).

(272) Berzélius. An. Ph. Chem. Pogg. **6**-442-1826; Traité de chimie **2**-366-1830. — (277) Reichel. B. Soc. Ch. **25**-556-1876. — (278) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **56**-303-1847; **94**-512-1855. — (279) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **94**-512-1855; Jahresb. 344-1855. — (280) Letts. J. Chem. Soc. (2)-**8**-424-1870; Jahresb. 235-1870. — (281) Berzélius. 114. — (282) Hartog. C. R. **104**-1793-1887; J. Chem. Soc. **52**-887-1887. — (283) H. Hager. Chem. Pharm. Centr. Bl. **16**-1-1875; Chem. Centr. Bl. 135-1875; J. Chem. Soc. **28**-1239-1875. — (284) Archbold. Pharm. J. (3)-**2**-844; Jahresb. 240-1872. — (285) Davis. Pharm. J. (3)-**2**-965-1872. — (286) Schweitzer. Am. J. Siliman. (3)-**1**-296-1871; Chem. Pharm. Centr. Bl. 388-1871. — (287) Werther. J. prakt. Chem. **35**-52-1845. — (288) Birnbaum et Wittich. Ber. Chem.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

D'après Marignac, ce sont des rhomboèdres à $6H^2O$. Chauffés à l'abri de l'air, ils fondent dans leur eau de cristallisation, puis la masse se déshydrate vers 200°; à une température plus élevée, l'anhydride sulfureux se dégage et il reste de la magnésie. Inversement, la magnésie commence à absorber l'anhydride sulfureux vers 526°, mais avec une extrême lenteur; la température de combinaison est donc très voisine de celle de la décomposition (Birnbaum et Wittich) [288].

Au contact de l'air, les cristaux s'altèrent lentement et se transforment en sulfate [Archbold, Davis, Rammelsberg [289]].

Le sulfite de magnésium a une saveur terreuse (Berzélius), il est peu soluble dans l'eau; 1 p. de sel exige 20 p. d'eau froide (Fourcroy et Vauquelin); 80 p. d'eau froide et 120 p. d'eau chaude (Hager) (*loc. cit.*)

Chaleur de formation : $S + O^3 + Mg = SO^3Mg$ sol. + 282000 cal. (Hartog) [282].
Chaleur d'hydratation : $SO^3Mg + 3H^2O = SO^3Mg, 3H^2O$ + 11300 cal.
— — : $SO^3Mg + 6H^2O = SO^3Mg, 6H^2O$ + 15500 cal. (Hartog).

La vapeur d'eau le décompose (Schumann) [290].

Usages. — Dissous dans une solution d'acide sulfureux, il sert à la préparation de la pâte de bois (Ladenburg) [291].

Hyposulfate de magnésium $S^2O^6Mg + 6H^2O$. — Sel cristallisé en prismes à 6 pans, inaltérables à l'air, fusibles dans leur eau de cristallisation, et laissant un résidu de sulfate après calcination. D = 1,666 (Thopsoë) [293].

Très soluble dans l'eau, 1 p. dans 0,85 gr. d'eau à 15°; il ne se décompose pas par l'ébullition de sa solution (Berzélius) [294].

Chaleur de formation : $S^2 + O^6 + Mg$ + eau = S^2O^6Mg diss. + 384300 cal.
Chaleur de neutralisation : $S^2O^6H^2$ diss. + MgO hydrat. = sel dissous + 27500 cal.
Chaleur de dissolution : $S^2O^6Mg, 6H^2O$ + aq. = — 3000 cal. (Thomsen) [292].

Sulfates acides de magnésium $(SO^4)^2MgH^2$ et $(SO^4)^4MgH^6$. — Le sulfate neutre de magnésium se dissout dans les acides azotique, chlorhydrique, sulfurique en donnant un sel acide.

L'acide sulfurique de densité 1,7 dissout très facilement le sulfate de magnésie. Les dissolutions concentrées donnent, par refroidissement, des tables hexagonales, très avides d'eau, de formule $(SO^4)^2MgH^2$ (H. Schiff) [295], ou des cristaux aplatis et brillants qui ont pour composition $(SO^4)^4MgH^6 = SO^4Mg, 3SO^4H^2$ (Schultz) [296] et qui se décomposent par la chaleur.

Chaleur de formation : SO^4Mg diss. + SO^4H^2 diss. = — 1200 cal. (Thomsen).

SULFATE DE MAGNÉSIUM $SO^4Mg = 120,42$ (S : 26,62; O : 53,15; Mg : 20,23)

Pour le préparer on chauffe, au-dessus de 200°, le sulfate à 7 molécules

Gesell. 651-1880. — [289] Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **67**-250-1846. — [290] Schumann. 265. — [291] Ladenburg. Handwb. **2**-442; **7**-14-1889. — [292] Thomsen. Thermochem. Unters. **1**-553-1882. — [293] Thopsoë. Wien. Acad. Ber. **66**-2-18. — [294] Berzélius. 114. — [295] Schiff. An. Chem. Pharm. Lieb. **106**-115-1858; Jahresb. 128-1858. — [296] Schultz.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

d'eau [Schmidt ([297]), Richter ([298])]; ou bien, on traite la magnésie par l'acide sulfurique fumant.

On obtient ainsi une masse blanche, de saveur amère et astringente. $D = 2{,}607$ et 2,628 (Filhol, Karsten). Déliquescente, elle attire rapidement l'humidité de l'air, et se dissout dans l'eau en dégageant de la chaleur, $20\,000^{cal} + 0{,}00007\ (t - 15^{\circ})$ (Berthelot et Ilosway) ([300]); $+ 20280^{cal}$ (J. Thomsen) ([301]). 100 p. d'eau à 0° dissolvent 25,76 parties de sulfate anhydre et pour chaque degré d'élévation de température il s'en dissout 0,47816 de plus (Gay-Lussac) ([302]); à 100° il s'en dissout 72,6 p. Ce sulfate est insoluble dans l'alcool et dans l'acide chlorhydrique concentré (Hensgen) ([303]).

Le sulfate de magnésium se décompose par la chaleur, mais seulement au rouge vif et après fusion, il perd de l'acide et le résidu insoluble donne de l'hydrogène sulfuré par les acides [Daubeny ([304]), Boussingault ([305])]. D'après Unger, il se dégage H_2S et H^2O et il reste de l'oxyde de magnésium.

Chauffé avec du charbon, il est réduit au rouge blanc et donne de l'oxyde de magnésium (Gay-Lussac); dans cette opération, il se dégage de l'hydrogène, de la vapeur de soufre et de l'hydrogène sulfuré, et il ne se forme pas de sulfure de magnésium (Reichel) ([306]); d'après Boudouard ([307]), il se dégage de l'oxyde de carbone et de l'acide sulfureux.

Au rouge, le sulfate de magnésium est réduit par l'oxyde de carbone [Reichel, Jacquemin ([308])]. L'acide chlorhydrique sec ne le transforme pas complètement au rouge en chlorure de magnésium (Hensgen).

Chaleur de formation : $S + O^4 + Mg = S\,O^4\,Mg$ sol. + 300 900 cal. (Berthelot).

SULFATES DE MAGNÉSIUM HYDRATÉS

— $SO^4Mg + 7H^2O$. — *Sel d'Epsom. Sel de Sedlitz. Epsomite. Sel amer, sel anglais.* — C'est le sulfate de magnésium ordinaire, qui fut extrait par W. Grew pour la première fois au XVIIe siècle des eaux de la source minérale d'Epsom (Schetterus) ([320]).

ÉTAT NATUREL. — On le trouve en dissolution dans les eaux de la mer et dans un grand nombre d'eaux minérales purgatives dont il est

Jahresb. 153-1868; B. Soc. Ch. (2)-**10**-240- 1868. — ([297]) SCHMIDT. Pharmac. Centr. Hall. **1**-664. — ([298]) RICHTER. Anorg. Chem. 6e édit. 549. — ([300]) BERTHELOT et ILOSWAY. An. Ch. Ph. (5)-**29**-305-1883. — ([301]) J. THOMSEN. J. prakt. Chem. (2)-**18**-16-1878. — ([302]) GAY-LUSSAC. J. prakt. Chem. **11**-68-1837. — ([303]) HENSGEN. Ber. Chem. Gesell. 259-1877. — ([304]) DAUBENY. Edimb. Phil. J. **7**-111. — ([305]) BOUSSINGAULT. An. Ch. Ph. (4)-**12**-419-1867. — ([306]) REICHEL. 258. — ([307]) BOUDOUARD. B. Soc. Ch. (3)-**25**-284-1901. — ([308]) JACQUEMIN. C. R. **46**-1164-1858; Jahresb. 86-1858. — ([309]) GRÜNEBERG. Z. anal. Chem. 308-1868; Polyt. J. Dingler. **189**-238-1868. — ([310]) TSCHERMACK. Sitz. Akad. Wien. (1)-**53**-217-1894. — ([311]) CLEMM. Jahresb. 764-1864; B. Soc. Ch. (2)-**1**-297-1864. — ([312]) REICHARDT. Ar. der Pharm. (2)-**103**-346; Jahresb. 788-1860. — ([313]) SIEVERT et LÉOPOLD. Z. ges. Naturw. **17**-49; Jahresb. 788-1860. — ([315]) MUSPRATT. Handb. der tech. Chem. **3**, Aufl. 4-1877. — ([316]) CLEMM. Z. anal. Chem. 256-1864. — ([317]) DE LUNA. An. Chem. Pharm. Lieb. **96**-104-1855. — ([318]) MICHELS. Z. d. Ver. deutsch. Ing. **12**-320; Z. anal. Chem. 305-1868; Polyt. J. Dingler **204**-76-1872. — ([319]) LŒWEL. An. Ch. Ph. (3)-**43**-405-1855; Jahresb. 346-1855. — ([319 *a*]) LECOQ DE BOIS-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

l'élément principal (Eaux d'Epsom, Sedlitz, Montmirail (Marne), Kissingen, Friedrischshall, etc.). Dans la province de Tolède, un grand nombre de marais donnent, en se desséchant, du sulfate de magnésium et du sulfate de sodium.

On le trouve aussi en efflorescences dans certaines roches : gneiss de Freiberg, ardoises d'Offenburg en Bavière, dans les steppes de la Sibérie, dans la Nouvelle-Grenade (Goudot) ([320 a]).

Pour expliquer sa présence dans les eaux minérales, on admet que celles-ci dissolvent du sulfate de calcium pendant une partie de leur parcours, puis, qu'en passant sur les roches magnésiennes ou dolomitiques, elles produisent une double décomposition qui amène le dépôt de carbonate de calcium, tandis que le sulfate de magnésium reste en dissolution. Cette réaction se produit à froid, mais il est bon de rappeler qu'à chaud, c'est la réaction inverse qui se produit; en tubes scellés à 200° le sulfate de magnésium réagit sur le carbonate de calcium et donne du sulfate de soude et du carbonate de magnésium.

Préparation. — On extrait de grandes quantités de sulfate de magnésium des eaux mères des marais salants; par évaporation, il se dépose d'abord du sulfate de magnésium, puis du sulfate double de potassium et de magnésium. Ce dernier sel est exploité pour la potasse (Balard).

A Stassfurt, on traite la *kiesérite* ($SO^4Mg + H^2O$), un peu altérée à l'air, par l'eau chaude et l'on fait cristalliser (Frank)([320 b]). On l'extrait de même de la *kaïnite* : $SO^4Mg + SO^4K^2 + MgCl^2 + 6H^2O$ (Kopp et Wills) ([321]).

D'après Muspratt ([322]), on la retire du produit du grillage des serpentines ferrugineuses que l'on soumet à un lessivage méthodique.

On en prépare artificiellement de grandes quantités en traitant par l'acide sulfurique le carbonate de magnésie naturel (giobertite) ou le carbonate double de chaux et de magnésie (dolomie); dans ce dernier cas, l'on sépare facilement le sulfate de chaux qui est peu soluble. On utilise généralement l'acide carbonique qui se dégage pour la préparation du bicarbonate de soude [Muspratt ([322]), Swindell ([323]), Findeisen ([324]), Freydier et Dubreul ([325])].

On utilise aussi les eaux mères de la fabrication du chlorure de magnésium que l'on traite directement par l'acide sulfurique; ou bien que l'on précipite d'abord par un lait de chaux. L'hydrate de magnésie est ensuite redissous dans l'acide sulfurique (Authon) ([325 a]).

Chaleur de neutralisation : SO^4H^2 ét. + MgO hydraté : + 50 200 cal. (Berthelot).

Propriétés. — Les solutions concentrées de sulfate de magnésium

baudran. An. Ch. Ph. (4)-**18**-260-1869. — ([319 b]) Wiedemann. Jahresb. 39-1882. — ([320]) Schetterus. De sale cathartico amaro, anglico, vulto Anglis Espsom salt dicto. 4° Ienœ, 1715. — ([320 a]) Goudot. C. R. **5**-508-1837. — ([320 b]) Frank. Ber. d. Wien. Austell. Bd. 3, Abt. **1**-363-1875. — ([321]) Kopp et Wills. Z. anal. Chem. 1183-1871. — ([322]) Muspratt. Handb. der techn. Chem. **4**-1078-1083-1877. — ([323]) Swindell. Polyt. J. Dingler **185**-219-1867. — ([324]) Findeisen. Polyt. Notizblat 81-1860. — ([325]) Freydier et Dubreul. Ber. Chem. Gesell. 1270-1873. — ([325 a]) Authon. J. Ch. Méd (2)-**4**-301-1838. — ([326]) Graham. Ph. Mag. **6**-422-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

abandonnées à la cristallisation, entre 25° et 50° C, donnent de gros prismes rhomboédriques renfermant $SO^4Mg + 7H^2O$ (Graham) ([326]). Le commerce fournit ordinairement ce sel en petites aiguilles ressemblant au sulfate de soude en neige. Il est incolore, d'une saveur très amère et désagréable. Il se conserve à l'air humide, mais s'effleurit à l'air sec et perd environ 8 à 9 pour 100 d'eau (Mulder) ([327]). Chauffé, il perd environ 5 molécules d'eau à 100°, la 6e à 132° et se déshydrate complètement entre 218° et 238° (Graham). Dans le vide, il abandonne à peu près toute son eau de cristallisation en dix jours (Jacquelain) ([328]). Voir aussi Wiedemann ([328 a]) qui a étudié la dissociation de l'hydrate à $7H^2O$.

Le sulfate de magnésie est facilement soluble dans l'eau. La dissolution s'accompagne d'une absorption de chaleur :

$$SO^4Mg, 7H^2O + aq = \text{Sel dissous} - 3800^{cal} \text{ (Thomsen)}.$$

D'après Rüdorff ([329]), 85 parties de sel, dissoutes dans 100 parties d'eau, abaissent la température de $+11°,1$ à $+5°,1$.

Solubilité du sulfate de magnésium dans 100 parties d'eau, d'après Mülder (*loc. cit.*).

Température.	SO^4Mg.	Température.	SO^4Mg.
0°	26,9	60°	55,0
10°	31,5	70°	59,6
20°	36,2	80°	64,2
30°	40,9	90°	68,9
40°	45,6	100°	73,8
50°	50,3	105°	77,9

Voir aussi Diacon([330]), Auer ([330 b]). D'après Etard ([330 a]), la solubilité est représentée par une ligne droite avec un point anguleux à 123°. A cette température, la solution a la composition du sel cristallisé ordinaire.

La dissolution saturée bout à 105° (Griffith), à 108°,4 (Mülder).

Pour les densités des dissolutions, voir Gerlach ([331]), Schiff ([331 a]), Oudemans ([331 b]).

Le point de congélation des dissolutions renfermant n parties de SO^4Mg pour 100 parties d'eau est, d'après Guthrie ([331 c]).

Sulfate de magnésium. pour 100.	Points de congélation.
5	$-0°,6$
10	$-1°,5$
15	$-3°$
20	$-4°,8$
21,86	$-5°,0$ cryohydrate.
21,9	$0°,0$ $MgSO^4 + 7H^2O$.
25	$+15°,0$ —
30	$+31°$ —

1835. — ([327]) Mulder. Scheikund. Verhandl. 51-1864. — ([328]) Jacquelain. An. Ch. Ph. (3)-**32**-201-1851. — ([328 a]) Wiedemann. An. Ph. Chem. Pogg. Jubelband 474-1874. — ([329]) Rüdorff. Ber. Chem. Gesell. **2**-68-1869; Jahresb. 55-1869. — ([330]) Diacon. Mém. Ac. Sc. Montp. **4**-45-1864; Jahresb. 61-1866. — ([330 a]) Etard. C. R. **106**-741-1888. — ([330 b]) Hauer. Sitz. Akad. Wien. (2)-**53**-221; Jahresb. 58-1866. — ([331]) Gerlach. Z. anal. Chem. **8**-287-1869. — ([331 a]) Schiff. An. Chem. Pharm. Lieb. **113**-186-1860. — ([331 b]) Oudemans. Z. anal. Chem. **7**-419-1868; Jahresb. 29-1868. — ([331 c]) Guthrie. Ph. Mag. (5)-**1**-365-1876. — ([332]) Rüdorff.

[MASSOL.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Rüdorff [332] indique, comme abaissement du point de congélation des solutions aqueuses, 0°,073 au-dessous de 0° pour chaque gramme de $SO^4Mg, 7H^2O$ dissous.

Le sulfate de magnésium est insoluble dans l'alcool concentré. Sa solubilité, dans les mélanges hydroalcooliques à 15° C., a été déterminée par Schiff [333]. Cette solubilité est représentée par une ligne droite comme la solubilité dans l'eau pure (A. Gérardin) [334].

Le sulfate de magnésium se dissout dans les acides chlorhydrique et nitrique en formant un sulfate acide (Schiff) [335]. A la température ordinaire, les cristaux absorbent le gaz chlorhydrique et se transforment en un liquide limpide, l'eau de cristallisation a joué le rôle de dissolvant de HCl (Hensgen). La densité des cristaux est 1,685 (Schiff).

Polymorphisme. — Loewel [319] a obtenu une modification en tablettes hexagonales, qui s'altèrent rapidement au contact de l'air, en faisant cristalliser entre 14° et 21° une solution de 220 à 225 parties de sel rhombique dans 100 parties d'eau. D'après Marignac [337], une solution sursaturée du sulfate ordinaire donne des tables rhomboédriques, et l'on pourrait avoir le même sel cristallisé dans le type clinorhombique, lorsque les cristaux prennent naissance en présence du sulfate de fer. Lecoq de Boisbaudran [337 a] a reproduit ces cristaux clinorhombiques en ajoutant, à la solution concentrée, une trace de sulfate de fer ou de cobalt. Le sulfate de magnésie, à $7H^2O$, serait donc trimorphe, mais, d'après Kopp [338], la forme dite rhomboédrique, observée par Marignac, serait en réalité clinorhombique.

Les cristaux artificiels appartiennent au système du prisme droit rhomboïdal (Brooke) et du prisme oblique rhomboïdal (Haidinger). Voir aussi Geuther [338 a] et Nicklès [338 b].

Usages médicaux. — Le sulfate de magnésie est un purgatif très usité à la dose de 10 à 50 grammes. On lui substitue fréquemment les eaux minérales naturelles sulfatées magnésiennes, ou magnésiennes et sodiques. — Pour l'action physiologique, voir Moreau [339].

Applications industrielles. — Chauffé avec du chlorure de sodium, il donne du sulfate de sodium et du chlorure de magnésium, qui, sous l'influence de l'eau, se décompose en magnésie et acide chlorhydrique. Ramon de Luna [340] a proposé cette réaction pour la fabrication de l'acide chlorhydrique et du sulfate de sodium.

En présence de l'eau, et à basse température, le sulfate de magnésium produit une double décomposition avec le chlorure de sodium; il cristallise du sulfate de sodium et le chlorure de magnésium reste en disso-

An. Ph. Chem. Pogg. **145**-599-1872. — [333] Schiff. An. Chem. Pharm. Lieb. **118**-362-1861; Jaresb. 87-1861. — [334] Gérardin. An. Ch. Ph. (4)-**5**-145-1865. — [335] Schiff. An. Chem. Pharm. Lieb. **106**-115-1858. — [337] Marignac. An. Min. (5)-**12**-50-1857; Jahresb. 150-1857. — [337 a] Lecoq de Boisbaudran (319 a). — [338] Kopp. An. Chem. Pharm. Lieb. **125**-369-1865. — [338 a] Geuther. An. Chem. Pharm. Lieb. **218**-295-1883. — [338 b] Nicklès. An. Ch. Ph. (3)-**39**-400-1853. — [339] Moreau. C. R. **88**-757-1879. — [340] Ramon de Luna. An. Ch. Ph. (5)-**45**-541-1855. — [341] Œster. Berg. Hütt. Zeit. 42-1875. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

lution. C'est sur cette réaction qu'est basé le procédé d'extraction du sulfate de sodium des eaux mères des marais salants (Balard).

Il est employé pour apprêter les étoffes, pour rendre les substances ininflammables (mélangé avec le borax) (Œster) ([341]), pour préparer le blanc permanent, le papier glacé, pour colorer la laine avec l'aniline, pour décolorer le suc des betteraves rouges, etc. (Muspratt) ([341 a]).

— $SO^4Mg + H^2O$. — On trouve cet hydrate dans les salines de Stassfurt, en masses compactes ou granulaires, blanches, grisâtres ou jaunâtres, translucides ou opaques; c'est la *kiesérite*. Elle est rarement en cristaux, monocliniques [Grüneberg ([309]), Tschermack ([310])]. D = 2,517 à 2,569. Peu soluble dans l'eau froide, elle se dissout à chaud et laisse un résidu qui est de la *karsténite* ou *anhydrite* (sulfate de chaux) en petits cristaux microscopiques. L'eau froide et l'air humide la transforment peu à peu en sulfate à $7H^2O$. [Clemm ([311]), Gruneberg (*loc. cit.*), Reichard ([312])]. Le sulfate monohydraté peut enlever de l'eau à l'alcool [Rammelsberg, Siewert et Léopold ([313])].

Chaleur de dissolution : SO^4Mg, H^2O + eau = sel dissous + 13200 cal. (Thomsen).

On peut le préparer artificiellement en chauffant le sulfate de magnésie à $7H^2O$ à la température de 132°.

La kiesérite sert à la préparation du sulfate de magnésium commercial (à $7H^2O$); à l'apprêt des tissus de coton (Musspratt) ([315]). On l'a proposée pour la préparation de l'acide sulfurique (Clemm) ([316]), du sulfate de soude (de Luna) ([317]), du sulfate de potassium [Michels ([318]), Gruneberg (*loc. cit.*)], en partant des chlorures de potassium et de sodium.

— $SO^4Mg + 3H^2O$. — Reichardt (*loc. cit.*) a signalé l'existence de ce sel.

— $SO^4Mg + 6H^2O$. — Lœwel ([319]) a obtenu cet hydrate en refroidissant, à l'abri du contact de l'air, une solution saturée de sulfate de magnésium ordinaire. Entre + 14° et + 21°, le sel se dépose en gros prismes à base rhombe, et à des températures inférieures en faisceaux de petits prismes aplatis [Lecoq de Boisbaudran ([319 a]), Wiedemann ([319 b]), Hensgen ([305]), Thomsen ([301])].

— $SO^4Mg + 12H^2O$. — La solution saturée de $SO^4Mg + 7H^2O$, refroidie au-dessous de 0°, fournit de gros cristaux transparents à $12H^2O$, qui, au-dessus de 0°, perdent de l'eau et donnent du sel à $7H^2O$ (Fritsche) ([342]).

— $SO^4Mg + 24H^2O$. — On l'obtient en dissolvant 27,975 parties de $SO^4Mg + 7H^2O$ dans 100 parties d'eau et refroidissant jusqu'à — 5°. C'est un cryohydrate stable au-dessous de zéro, mais décomposable au-dessus en eau et sulfate à $7H^2O$ (Guthrie, *loc. cit*).

— $4SO^4Mg + 7H^2O$. — Jacquelain (*l. cit.*) a obtenu cet hydrate en desséchant, à 100° dans le vide, le sulfate à $7H^2O$. A l'air humide, il absorbe de l'eau et donne les hydrates $4SO^4Mg + 9H^2O$ et $4SO^4Mg + 10H^2O$.

([341 a]) Muspratt. 315. — ([342]) Fritsche. An. Ph. Chem. Pogg. **42**-577-1837. — ([343]) Fonzes-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le sulfate de magnésium donne, avec les sels alcalins, des sulfates doubles à $6H^2O$, dans lesquels la molécule de sulfate alcalin remplace une molécule d'eau. Ces sels forment le type d'une classe de sels isomorphes connus sous le nom de sulfates doubles de la série magnésienne, dans laquelle rentrent les sulfates doubles de fer, zinc, cuivre, cobalt, nickel, manganèse. Ils cristallisent dans le type clinorhombique.

Nous décrirons plus loin les sulfates doubles de magnésium et de rubidium, de potassium, d'ammonium, de sodium, de calcium.

Le sulfate de magnésium forme également, avec le sulfate d'alumine, des sels doubles improprement désignés sous le nom d'aluns magnésiens.

Séléniure de magnésium $MgSe = 105,46$. — La combinaison directe du magnésium avec le sélénium se fait avec une grande énergie, et est généralement accompagnée d'une explosion, aussi ce mode opératoire ne peut-il être suivi dans la pratique.

Il vaut mieux faire réagir l'hydrogène sélénié sur le chlorure de magnésium anhydre porté au rouge (Fonzes-Diacon) ([345]).

Il y a formation de séléniure de magnésium : 1° lorsqu'on fait arriver un courant d'azote chargé de vapeurs de sélénium sur du magnésium chauffé; 2° dans la réduction du séléniate de magnésium par le charbon au four Perrot ou mieux au four électrique de Moissan; 3° enfin, dans la réduction du séléniate par l'hydrogène; mais le produit obtenu est toujours impur.

Le séléniure de magnésium est blanc jaunâtre, cristallin, se décompose rapidement à l'air humide en dégageant de l'hydrogène sélénié. Traité par une grande quantité d'eau, il se dissout et paraît former un sélenhydrate soluble, tandis qu'il se précipite de l'hydrate de magnésium, sans dégagement gazeux (Fonzes-Diacon). L'existence d'un sélenhydrate a été signalée par Berzélius ([114]).

Sélénite de magnésium SeO^3Mg. — L'acide sélénieux décompose le carbonate de magnésium sans le dissoudre et forme un sel neutre, cristallin après dessiccation. Soluble dans une grande quantité d'eau bouillante, il donne, par refroidissement, des prismes ou des tables rectangulaires renfermant de l'eau de cristallisation (Berzélius). Hilger ([345]) a obtenu l'hydrate à $7H^2O$ sous la forme d'une poudre cristalline.

Il se déshydrate par la chaleur et se transforme en un émail blanc, sans fondre ni perdre son acide, mais en attaquant le verre (Berzélius).

Sélénite acide de magnésium $(SeO^3)^2MgH^2$. — C'est une masse molle pâteuse, déliquescente, incristallisable, que l'on obtient en dissolvant le sélénite neutre dans un excès d'acide sélénieux et précipitant par l'alcool (Berzélius). Fonzes-Diacon a décrit l'hydrate à $2H^2O$ en prismes clinorhombiques; Muspratt ([346]) un hydrate à $5H^2O$; Nilson ([347])

Diacon. Thèse de doctorat ès sciences. Paris 27-1901. — ([345]) A. Hilger: Neu. Rep. Pharm. **24**-151; J. Chem. Soc. **28**-533-1875. — ([346]) Muspratt. An. Chem. Pharm. Lieb. **70**-275-1840; Jahresb. 250-1849. — ([347]) Nilson. Research on the Salz of Seleniousacid. Upsala 45-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

et Boutzoureano ([348]), l'hydrate à $6H^2O$ en cubes ; Hilger et Gerichten ([349]), l'hydrate à $7H^2O$.

Séléniate de magnésium SeO^4Mg. — Ce sel se prépare en dissolvant la magnésie ou son carbonate dans l'acide sélénique. Il ressemble tout à fait au sulfate par sa forme cristalline, sa solubilité et ses autres propriétés (Berzélius). Mistcherlich ([350]) a signalé un hydrate à $6H^2O$.

Tellurure de magnésium. — Il prend naissance lorsqu'on fait passer de la vapeur de tellure sur du magnésium chauffé dans une atmosphère d'azote. Lorsqu'on chauffe le magnésium avec le tellure, la réaction se produit avec explosion. C'est un corps blanchâtre qui, au contact de l'eau acidulée, dégage des torrents d'acide tellurhydrique. (Berthelot et Favre) ([351]).

Le magnésium en poudre précipite le tellure de ses solutions chlorhydriques ; l'excès du métal est détruit par une ébullition prolongée. F. D. Crasse a proposé ce procédé pour l'extraction du tellure.

Tellurite de magnésium TeO^3Mg. — On l'obtient, par double décomposition, en mélangeant des solutions concentrées de tellurite de sodium et d'un sel de magnésium.

La solution, exposée à l'air, laisse déposer un mélange de carbonate et de tétratellurate de magnésium, en flocons blancs (Berzélius).

Tellurate de magnésium. — Flocons blancs plus solubles que les autres tellurates alcalino-terreux. En traitant un sel magnésien par le tellurate acide de potassium, on obtient un sel plus soluble (Berzélius).

Sulfotellurure de magnésium TeS^3Mg. — Il a été préparé par double décomposition entre le sulfate de magnésium et le sel barytique correspondant. La solution filtrée, évaporée dans le vide, donne une masse cristalline, jaune pâle, soluble dans l'eau et l'alcool (Berzélius) ([114]).

Combinaison du magnésium avec l'argon. — Le magnésium ne se combine pas avec l'argon au rouge, ce qui permet de séparer ce gaz de l'azote ; mais, sous l'influence de fortes effluves, et après plusieurs heures, la combinaison se fait peu à peu avec le magnésium ou même avec sa vapeur (Troost et Ouvrard) ([354]). Ces auteurs emploient un tube de Plücker avec électrodes de magnésium.

Azoture de magnésium $Mg^3Az^2 = 101,16$. — Le magnésium se combine directement avec l'azote à haute température. On fait passer un courant de gaz sur le magnésium chauffé au rouge [Briegleb et Geuther ([355]), Paschkowezky ([355 a])]. On peut aussi employer l'ammoniac.

Mallet ([356]) a signalé la formation d'une proportion notable d'azoture

1875. — ([348]) Boutzoureano. An. Ch. Ph. (6)-**18**-289-1889 ; J. Chem. Soc. A. **60**-262-1891. — ([349]) Hilger et Gerichten. Z. anal. Chem. **13**-132-594-1874. — ([350]) Mitscherlich. An. Ph. Chem. Pogg. **11**-527-1827. — ([351]) Berthelot et Favre. An. Ch. Ph. (6)-**14**-113-1888. — ([354]) Troost et Ouvrard. C. R. **121**-394-1895 ; B. Soc. Ch. (3)-**13**-1015-1895. — ([355]) Briegleb et Geuther. An. Chem. Pharm. Lieb. **123**-228-1862 ; Jah-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

dans la combustion incomplète du magnésium à l'air. Eidmann et Mœser [357] ont étudié les conditions qui donnent les meilleurs rendements. Ils chauffent, pendant 15 à 30 minutes, de la limaille de magnésium, placée dans un creuset de fer portant un couvercle ajusté et percé d'un petit trou. Ils obtiennent l'azoture (80 pour 100 du métal employé) surmonté d'une couche grise de magnésium d'épaisseur variable, surmontée elle-même d'une couche de magnésie. Voir aussi Rossel [358] et Aslanoglou [359] qui ont préparé cette combinaison avec l'azote atmosphérique et l'azote chimique. Geuther [360] et Merz [361] ont observé sa formation en chauffant le siliciure de magnésium dans l'azote; Curtius et Rissom [361 a], en chauffant l'azoture de baryum avec le sulfate de magnésium; Eidmann [361 b], en chauffant le magnésium avec les nitrites métalliques. Ces divers procédés donnent un produit amorphe. Deville et Caron [362] avaient obtenu cet azoture, en cristaux transparents et incolores, dans la préparation du magnésium; sa formation est due à l'action du sel ammoniac qui reste toujours en petite quantité dans le chlorure de magnésium.

L'azoture de magnésium se présente sous l'aspect d'une masse amorphe, jaune verdâtre, devenant brun jaunâtre à chaud. Il se décompose à l'air humide en ammoniac et magnésie; au contact de l'eau la décomposition est rapide et produit une élévation de température.

Chauffé à l'air, il s'oxyde en donnant de la magnésie; il brûle avec grand éclat dans l'oxygène. Le chlore sec ne l'attaque pas à froid, mais à chaud, la réaction a lieu avec incandescence; de même le trichlorure de phosphore réagit vivement au rouge sombre (Schneider) [363]. L'hydrogène sulfuré le décompose au rouge naissant, en donnant du sulfure d'ammonium qui se sublime et du sulfure de magnésium. Les acides chlorhydrique et azotique l'attaquent en donnant des sels de magnésium et d'ammonium; l'acide sulfurique agit de même et donne à chaud de l'acide sulfureux. Le perchlorure de phosphore l'attaque à 170° en produisant du chlorure de magnésium et un azoture de phosphore P^5Az^5.

L'oxyde de carbone et l'acide carbonique le décomposent au rouge et donnent de la magnésie, du charbon et du cyanogène (Briegleb et Geuther) (*loc cit.*). Chauffé avec les chlorures de nickel, de cobalt, de chrome, d'argent, de mercure, il donne les azotures de ces métaux; avec les chlorures de cuivre et de platine, il met le métal en liberté (A. Smits) [364].

resb. 105-1862. — [353 a] Paschkowezky. Ber. Chem. Gesell. 40-**24**-39. — [356] Mallet. Chem. N. **38**-59-1878; Chem. Centr. Bl. 657-1878. — [357] Eidmann et Mœser. Ber. Chem. Gesell. **34**-390-1901; Chem. Centr. Bl. **1**-663-1901; B. Soc. Ch. (3)-**26**-244-1901. — [358] Rossel. *Chem.* N. **73**-62-1896; Chem. Centr. Bl. **1**-235-536-1896; **1**-663-1901. — [359] P. L. Aslanoglou. Chem. N. **73**-115-1896; B. Soc. Ch. **16**-925-1896. — [360] Geuther. Jenae Zeit. **2**-205; Jahresb. 189-1865. — [361] Merz. J. Pharm. Ch. (5)-**26**-465-1892; Ber. Chem. Gesell. 5940-1891; J. Chem. Soc. **62**-409-1892. — [361 a] Curtius et Rissom. J. prakt. Chem. (2)-58-261-1898. — [361 b] Eidmann. J. prakt. Chem. (2)-59-1-1899. — [362] Deville et Caron. C. R. **44**-394-1857; Jahresb. 148-1857. — [363] Schneider. Chem. Centr. Bl. **2**-961-1894. — [364] A. Smits. Rec. Pays-Bas **15**-135-1896; B. Soc. Ch. **15**-1221-1896; Chem. Centr. Bl. **2**-574-1896. — [365] Matignon. C. R. **131**-837-1900. — [366] O.-Emmer-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Les oxydes des terres rares (Th, Ce, La, Pr, Nd, Sm), chauffés à l'air avec du magnésium en poudre, se transforment en azotures (Matignon) [365].

L'azoture de magnésium est sans action sur l'alcool, l'iodure d'éthyle et les chlorures acides, mais il réagit fortement sur les anhydrides acides (Emmerling) [366].

Azotite de magnésium $(AzO^2)^2Mg = 116{,}44$. — Fischer [367] a préparé ce sel en faisant bouillir une solution de nitrite d'argent avec de la magnésie, et Lang [368], par double décomposition entre le nitrite de baryum et le sulfate de magnésium. Par évaporation des dissolutions, on obtient une masse cristalline, lamelleuse, déliquescente, renfermant $2H^2O$ d'après Hampe [369] et $3H^2O$ d'après Lang. C'est un corps très instable, qui dégage du bioxyde d'azote vers 100°. La dissolution concentrée se décompose même à froid (Spiegel) [370]. Il est soluble dans l'alcool absolu (Hampe).

AZOTATES DE MAGNÉSIUM

— $(AzO^3)^2Mg + 6H^2O$. — On le trouve dans les eaux mères des salpêtres bruts extraits des vieux plâtres (Berzélius).

On le prépare en dissolvant la magnésie ou le carbonate de magnésium dans l'acide azotique.

Chaleur de formation : $Az^2 + O^6 + Mg + \text{eau} = (AzO^3)^2Mg$ diss. + 204900 cal. (Thomsen).
Chaleur de neutralisation : $2\,AzO^3H$ diss. + MgO hydraté = sel dissous + 27500 cal.

La solution concentrée donne, à la température ordinaire, de gros prismes rhomboïdaux obliques ou monocliniques (Marignac) [372], des prismes rhombiques aigus (Graham) [373], de gros cristaux tricliniques réguliers (Chodnew) [374] renfermant $6H^2O$. Leur saveur est très amère.

Ces cristaux fondent à 90°, et le liquide obtenu commence à bouillir à 143° (Ordway), il perd peu à peu de l'eau et de l'acide azotique, puis se dessèche. A 350°, il ne renferme plus qu'une molécule d'eau et il est devenu partiellement insoluble; à 400° il renferme encore de l'eau, c'est seulement au rouge qu'il se déshydrate complètement en donnant AzO^2, O, et laissant un résidu d'oxyde de magnésium [Berzélius, Graham, Chodnew, Millon [375]]. A 150°, dans l'acide carbonique, il perd de l'acide azotique (Gernez) [375 a]. A l'air libre, les cristaux d'azotate de magnésie à $6H^2O$ sont déliquescents. Sur l'acide sulfurique, ils perdent 28,25 pour 100 d'eau. Ils sont très solubles dans l'eau : 1 p. de sel se dissout dans 0,5 p. d'eau froide. Cette dissolution se fait avec absorption de chaleur :

$(AzO^3)^2Mg, 6H^2O + \text{eau} = \text{sel dissous} - 4200^{cal}$ (Thomsen).

LING. Ber. Chem. Gesell. **29**-1635-1896; Chem. Centr. Bl. **2**-414-1896. — [367] FISCHER. An. Ph. Chem. Pogg. **74**-115-1848. — [368] LANG. An. Ph. Chem. Pogg. **118**-282-1863; Jahresb. 99-1862. — [369] HAMPE. An. Chem. Pharm. Lieb. **125**-541-1863; Jahresb. 160-1863. — [370] SPIEGEL. Chem. Centr. Bl. **2**-726-1894. — [372] MARIGNAC. An. Min. (5)-9-29-1856; Jahresb. 336-1856. — [373] GRAHAM. J. Chem. Ph. Schweig. **55**-195-1829. — [374] CHODNEW. An. Chem. Pharm. Lieb. **71**-241-1849; Jahresb. 262-1849. — [375] MILLON. An. Ch. Ph. (3)-**13**-157-1845. — [375 a] GERNEZ. C. R. **64**-606-1867; Jahresb. 86-1867. —

[MASSOL.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

La solubilité a été étudiée par Funck (377) ; il y a deux solubilités pour les températures comprises entre 67° et 90° (Voir la courbe dans le mémoire de Funk). Pour les densités des dissolutions aqueuses à 14°, voir Oudemans (378). Le point de congélation des dissolutions aqueuses est abaissé de 0°,132 pour chaque gramme de sel dissous dans 12H²O (Rüdorff) (379). 1 p. d'azotate de magnésium se dissout dans 9 p. d'alcool à 0,84 de densité, et il est très peu soluble dans l'alcool absolu (Berzélius).

Chaleur de dissolution : $(AzO^3)^2Mg, 6H^2O$ + alcool = + 940 cal. (Pick) (380).

Einbrodt (380 a) a décrit un alcoolate.

En solution concentrée, la potasse et la soude ne donnent pas de précipité ; l'hydrate de magnésie ne se sépare qu'en dissolution étendue (Karsten) (380 b).

— $(AzO^3)^2Mg + H^2O$. — L'azotate de magnésium, chauffé au rouge sombre, puis dissous à saturation dans l'acide azotique fumant et bouillant, donne, par refroidissement, des cristaux limpides contenant une molécule d'eau (Ditte) (381).

— $(AzO^3)^2Mg + 2H^2O$. — L'azotate de magnésium, dissous dans l'acide azotique concentré, donne, par évaporation, un liquide sirupeux qui, refroidi, laisse déposer une masse cristalline d'un hydrate à 2 molécules d'eau (Ditte).

— $(AzO^3)^2Mg + 3H^2O$. — On l'obtient en chauffant attentivement le sel à $6H^2O$ (Ditte) ; il se forme à la température de 65° (Lescœur) (382), ou encore, en traitant la solution saturée et neutre de nitrate de magnésium par son volume d'acide nitrique fumant (Lescœur). Chauffé, il fond en une masse transparente, ayant l'aspect du verre, qui se solidifie lentement d'abord, puis subitement avec un grand dégagement de chaleur. A une température plus élevée, il se décompose et donne de l'acide azoteux (Ditte, Graham). Funck (*loc. cit.*) signale les hydrates à 6 et à $9H^2O$, ce dernier n'est stable qu'au-dessous de — 17°.

Azotates basiques de magnésium. — $(AzO^3)^2Mg, 2MgO$. — Ce produit prend naissance lorsqu'on chauffe le nitrate à $6H^2O$ jusqu'à ce que la masse, premièrement fondue, soit devenue solide et ne dégage plus d'eau (Chödnew) (*loc. cit.*).

C'est une poudre blanche insoluble dans l'eau et l'alcool, soluble dans les acides, qui se décompose au rouge en AzO^2, O, et MgO. G. Didier (385) a obtenu l'hydrate à $5H^2O$, en fines aiguilles microscopiques agissant sur la lumière polarisée.

— $(AzO^3)^2Mg, 7MgO$. — Ditte l'a obtenu en chauffant le nitrate à $3H^2O$ jusqu'à ce qu'il se dégage du bioxyde d'azote. Il est en lamelles blanchâtres, peu solubles dans l'eau, décomposables par la chaleur.

(377) R. Funk. Ber. Chem. Gesell. **32**-96-1899. — (378) Oudemans. Z. anal. Chem. **7**-419-1868; Jahresb. 29-1868. — (379) Rüdorff. Patent-Blatt **145**-607. — (380) Pick. J. prakt. Chem. 322-1888. — (380 a) Einbrodt. An. Chem. Pharm. Lieb. 65-115-1848; Jahresb. 396-1847-48. — (380 b) Karsten. Phil. d. Chem. Berlin 176-1843. — (381) Ditte. C. R. **89**-641-1879; An. Ch. Ph. (5)-**18**-320-1879. — (382) Lescœur. An. Ch. Ph. (7)-**7**-420-1896.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Phosphure de magnésium Mg^3P^2. — On chauffe un mélange de magnésium et de phosphore dans un courant d'hydrogène; ou mieux, du phosphore rouge avec de la limaille de magnésium (Parkinson) [384]; on obtient ainsi une masse homogène à éclat métallique, couleur gris d'acier, dure et cassante, cristalline, à texture fibreuse, et difficilement fusible. Blünt [385] l'a préparé en faisant passer de la vapeur de phosphore sur de la limaille de magnésium, chauffée au rouge dans un courant de gaz carbonique. Il se forme aussi lorsqu'on chauffe une combinaison anhydre, organique ou inorganique, renfermant du phosphore, dans un tube étroit et mince [Bunsen [386], Schönn [387]].

H. Gautier [388] l'a obtenu cristallisé en chauffant progressivement dans un tube de verre et dans un courant d'hydrogène, du magnésium et du phosphore rouge sec placés chacun dans une nacelle en graphite; il chasse ensuite le phosphore en excès par le courant d'hydrogène et recueille, sur la nacelle, des petits cristaux brillants, gris verdâtre foncé. Enfin, il prend naissance lorsqu'on enflamme un mélange de 1 p. de phosphate tricalcique et 8 p. de magnésium en poudre (Duboin) [60].

Le phosphure de magnésium est inaltérable à l'air sec, mais il se détruit à l'air humide. L'eau le décompose également en donnant de l'hydrogène phosphoré et de la magnésie.

A l'air sec, il s'oxyde et donne du phosphate (Emmerling) [389]; la même transformation se produit rapidement au rouge. Il prend feu dans le fluor et sa combustion est aussi éclatante que celle du magnésium dans l'air (Moissan). Chauffé dans un courant de chlore, il brûle avec une lumière intense; le brome et l'iode l'attaquent à chaud, l'acide chlorhydrique dégage PH^3; l'acide azotique l'oxyde avec inflammation (H. Gautier).

Hypophosphite de magnésium $(PO^2H^2)^2Mg = 154{,}40$. — Ce sel s'obtient en faisant bouillir de l'oxalate de magnésium avec de l'hypophosphite de calcium (H. Rose) [390], ou par double décomposition, entre l'hypophosphite de baryum et le sulfate de magnésium (Wurtz) [391].

La solution concentrée donne de beaux octaèdres réguliers avec les faces du cube renfermant $6H^2O$ (Rammelsberg) [392]. Ces cristaux sont efflorescents, très solubles dans l'eau. Ils perdent 34 pour 100 d'eau à 100° et se déshydratent complètement à 180°. A 200°, ils se transforment en métaphosphate de magnésium. Chauffés au rouge dans un courant d'hydrogène, ils donnent de l'hydrogène phosphoré spontanément

— [383] G. Didier. C. R. **122**-935-1896; B. Soc. Ch. (3)-**15**-1147-1896. — [384] Parkinson. Jahresb. 194-1867. — [385] Blünt. J. Chem. Soc. (2)-**3**-106-1865; Jahresb. 173-1865. — [386] Bunsen. An. Chem. Pharm. Lieb. **138**-257-1866; Jahresb. 766-1866. — [387] Schönn. Z. anal. Chem. **8**-53-1869; Jahresb. 860-1869. — [388] H. Gautier. C. R. **128**-1167-1899; B. Soc. Ch. (3)-**21**-697-1899; Chem. Centr. Bl. **1**-1270-1899. — [389] Emmerling. Ber. Chem. Gesell. 153-1879; J. Chem. Soc. **36**-508-1879. — [390] H. Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **12**-85-1828. — [391] Wurtz. An. Ch. Ph. (3)-**7**-35-1843. — [392] Rammelsberg. Monatsb. der Berliner Akad. 409-1872; Ber. Chem. Gesell. 492-1872; Jahresb. 1057-1878;

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

inflammable, du phosphore, et il reste un mélange de méta et de pyrophosphate de magnésium (Rammelsberg) [393].

Phosphite de magnésium $PO^3HMg = 104{,}57$. — H. Rose [394] dissout la magnésie dans l'acide phosphoreux et évapore dans le vide; il obtient ainsi des croûtes cristallines peu solubles dans l'eau. Rammelsberg [395] fait bouillir la dissolution concentrée et obtient une poudre blanche cristalline qu'il lave à l'eau bouillante. Ce produit cristallin renferme $6H^2O$, il est très peu soluble dans l'eau. Chauffé au rouge, il produit un phénomène lumineux très vif (Berzélius), dégage de l'eau, puis de l'hydrogène et de l'hydrogène phosphoré et se transforme enfin en pyrophosphate de magnésium. Évaporé avec de l'acide nitrique, il donne aussi du pyrophosphate (Rammelsberg, Rose).

Hypophosphate de magnésium. — Salzer [396] précipite une solution de sulfate de magnésium par l'hypophosphate de sodium ou d'ammonium et obtient un dépôt blanc cristallin.

Orthophosphate trimagnésique $(PO^4)^2Mg^3 = 263{,}08$.

On le trouve dans les cendres des graminées, dans le corps des animaux (os, urine, calculs), dans le guano (Stein et Tollens) [397]. Il existe aussi dans la nature, en combinaison avec le fluorure de magnésium (*wagnérite*).

On le prépare en précipitant un sel de magnésium par le phosphate trisodique et faisant bouillir le précipité amorphe avec une solution de sulfate de magnésium [Grégory [398], Rose [399]]. Il se forme aussi par l'action de l'eau à 120° sur le phosphate dimagnésique; enfin, on peut le préparer en chauffant à plusieurs reprises le phosphate monomagnésique avec de l'eau jusqu'à ce que la solution ne devienne plus acide [Schaffner [400], Debray [401]].

Chaleur de formation : $P^2 + O^8 + Mg^3 = P^2O^8Mg^3$ colloïdal + 910 600 cal.
Chaleur de neutralisation : $2PO^4H^3$ diss. + 3 Mg O hydraté : + 57 800 cal. (Berthelot) [402].

C'est une poudre blanche, amorphe, insipide, renfermant $5H^2O$; chauffée, elle perd un peu d'eau à 100°, 25 pour 100 à 120° et encore 9,1 pour 100 au rouge. Calciné, le phosphate trimagnésique devient phosphorescent. Récemment précipité, il se dissout à la longue dans 500 p. d'eau (Wölker) [403]; les sels alcalins (chlorure de sodium, nitrate de sodium, sulfate d'ammonium) augmentent un peu cette solubilité (Liebig) [404]. Il est facilement soluble dans les acides, excepté dans l'acide acétique (Schaffner).

J. Chem. Soc. **26**-9-1873. — [393] Rammelsberg. J. prakt. Chem. (2)-**45**-157-1892. — [394] H. Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **9**-28-1827. — [395] Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **131**-559-1867; Jahresb. 141-1867. — [396] Salzer. An. Chem. Pharm. Lieb. **187**-529-1877. — [397] Stein et Tollens. An. Chem. Pharm. Lieb. **187**-79-1877. — [398] Grégory. An. Chem. Pharm. Lieb. **54**-97-1845. — [399] H. Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **76**-20-1849. — [400] Schaffner. An. Chem. Pharm. Lieb. **50**-145-1844. — [401] Debray. An. Ch. Ph. (3)-**61**-419-430-1861. — [402] Berthelot. An. Ch. Ph. (6)-**11**-354-1887. — [403] Wölker. Rep. Br. Assoc. 1862: Rep. 169; Jahresb. 131-1862. — [404] Liebig. An. Chem. Pharm. Lieb. **106**-195-1858; Jah-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le phosphate cristallisé retiré du guano renferme $7H^2O$ (Stein et Tollens). Ces auteurs ont signalé *un hydrate à* 22 H^2O qui se forme lorsqu'on mélange des solutions très diluées de sulfate de magnésium et de phosphate disodique; ou bien, lorsqu'on décompose les solutions concentrées de ces sels par le bicarbonate de sodium jusqu'à réaction alcaline. Il se forme encore lorsqu'on précipite une solution de sulfate ou de chlorure de magnésium par un mélange de phosphate disodique et de borax, et qu'on lave le précipité. C'est un produit cristallin qui perd 16 à 17 H^2O sur l'acide sulfurique, et 19 à 20 H^2O à 100°; enfin, au rouge, il perd 59,43 pour 100; l'hydrate à 22 H^2O renferme théoriquement 60,1 pour 100 d'eau.

Chaleur de formation : $P^2 + O^8 + Mg^3 = P^2O^8Mg^3$ colloïdal + 910 600 cal.
Chaleur de neutralisation : $2\,PO^4H^3$ diss. + 3 MgO hydrat. = sel amorphe + 57 800 cal. Berthelot (406).

Orthophosphate dimagnésique $(PO^4)^2Mg^2H^2 = 2\,PO^4MgH$.

On prépare ce corps : 1° par double décomposition en mélangeant les solutions de 2 p. de sulfate de magnésium avec 3 p. de phosphate de soude ordinaire; après 24 heures, il se dépose des aiguilles hexagonales renfermant $7H^2O$ qui s'altèrent rapidement à l'air; 2° en ajoutant goutte à goutte de l'acide phosphorique à une solution d'acétate de magnésium [Debray (*loc. cit.*), Bergmann (407)].

Chaleur de formation : $P^2 + O^8 + Mg^2 + H^2 = P^2O^8Mg^2H^2$ crist. + 827 200 cal.
— — : $2\,PO^4H^3$ diss. + 2 MgO hydrat. = $P^2O^8Mg^2H^2$ colloïdal + $2H^2O$ + 50 400 cal. = sel cristallisé + 54 200 cal.

— $PO^4MgH + 7H^2O$. — C'est l'hydrate que l'on obtient ordinairement en faisant cristalliser les solutions étendues à la température ordinaire. Il se dissout, à froid, dans 322 p. d'eau, la solution se trouble à 50° (Schaffner) (*loc. cit.*). A l'ébullition, il se décompose, du phosphate trimagnésique se précipite, tandis qu'il reste en dissolution du phosphate monomagnésique (Riffault) (411); la décomposition est beaucoup plus rapide à 120° (Debray). Chauffé à 100°, il perd $4H^2O$; il se déshydrate complètement à 176° et se transforme à une plus haute température en pyrophosphate (Graham) (412). Il est facilement soluble dans les acides. On le trouve dans les fèces de l'homme (Reischauer) (413).

— $PO^4MgH + 3H^2O$. — On l'obtient en séchant à 100° le sel à $7H^2O$ (Graham, Debray).

— $PO^4MgH^2 + 6HO$. — Il se forme, lorsqu'on mélange les solutions très étendues de sulfate de magnésium et de phosphate de sodium et qu'on laisse cristalliser au-dessus de 56° (Reischauer). Gerland (414) l'a obtenu en évaporant, dans le vide, une solution du phosphate à $7H^2O$

resb. 501-1858. — (406) Berthelot. An. Ch. Ph. (6)-**11**-354-1887. — (407) Bergmann. Opusc. **1**-365-1780. — (408) Lesieur. C. R. **59**-191-1864; Jahresb. 193-1864. — (409) Pavesi et Rotondi. Ber. Chem. Gesell. 818-1874. — (411) Riffault. An. Ch. Ph. **19**-90-1821. — (412) Graham. An. Chem. Pharm. Lieb. **29**-24-1839. — (413) Reischauer. Rep. für Pharm. **14**-57; Jahresb. 175-1865. — (414) Gerland. J. prakt. Chem. (2)-**4**-97-127-1871; Jahresb. 278-1871.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

saturée de gaz sulfureux, et Debray en faisant bouillir la dissolution de phosphate acide de magnésie avec du carbonate.

— $PO^4MgH + 9H^2O$. — Debray (*loc. cit.*) a fait digérer à froid un excès de carbonate de magnésium avec de l'acide phosphorique ; après un temps assez long, il s'est formé des cristaux.

— $PO^4MgH + 14\,H^2O$. — On mélange les solutions de 2 p. de SO^4Mg cristallisé et de 1 p. de phosphate de soude ordinaire dissous chacun dans 32 p. d'eau. En abandonnant à la cristallisation à une température supérieure à 36°, on obtient de petits prismes hexagonaux ou des aiguilles qui s'effleurissent rapidement à l'air (Schaffner) (*loc. cit.*).

Orthophosphate monomagnésique $(PO^4)^2MgH^4 = 218,40$. — On l'appelle aussi phosphate acide de magnésium. On le connaît surtout en dissolution, obtenue soit en dissolvant les autres phosphates de magnésium dans les acides, soit en faisant agir l'eau sur le phosphate dimagnésique.

Stoklasa ([415]) paraît l'avoir isolé en refroidissant une dissolution concentrée de magnésie dans l'acide phosphorique, et lavant à l'éther ; il a obtenu une masse cristalline soluble dans l'eau sans décomposition.

Monométaphosphate de magnésium $(PO^3)^2Mg = 182,36$. — On peut préparer ce composé en chauffant à 316° du carbonate de magnésie avec un excès d'acide phosphorique (Maddrell) ([416]). C'est une masse blanche, soluble dans l'acide sulfurique, insoluble dans l'eau et les autres acides (Fleitmann) ([417]).

Ladenburg ([418]) indique la formation d'un hydrate à $4H^2O$ lorsqu'on précipite, par l'alcool, un mélange de solutions de métaphosphate d'ammonium et de chlorure de magnésium.

Dimétaphosphate de magnésium $P^4O^{12}Mg^2, 18H^2O$. — Il prend naissance lorqu'on traite une solution de dimétaphosphate d'ammonium par du chlorure de magnésium en excès et que l'on ajoute de l'alcool. Il se sépare des cristaux, qui abandonnent une molécule d'eau à 100° et qui se déshydratent au rouge et perdent de l'acide phosphorique (Fleitmann) ([419]).

Trimétaphosphate de magnésium $P^6O^{18}Mg^3, 12H^2O$. — D'après Lindboom ([420]), cette combinaison se sépare d'un mélange de dissolutions de 1 p. de chlorure de magnésium et 1 p. de trimétaphosphate de sodium entre 20° et 30° C. Les cristaux perdent 1,5 mol. d'eau à 100°, et plusieurs au rouge. Ils sont infusibles. Sel soluble dans l'eau, qui devient insoluble après avoir été chauffé.

Tétramétaphosphate de magnésium $P^4O^{12}Mg^3$. — Fleitmann

— ([415]) Stoklasa. Z. anorg. Chem. **1**-307-1892. — ([416]) Madrell. An. Chem. Pharm. Lieb. **61**-62-1847 ; Jahresb. 355-1847-48. — ([417]) Fleitmann. An. Ph. Chem. Pogg. **78**-346-1849. — ([418]) Ladenburg. Handwb. **7**-24-1889. — ([419]) Fleitmann. An. Ph. Chem. Pogg. **78**-259-1849 ; Jahresb. 258-1849. — ([420]) Lindboom. Lund's Univ. Arsskr. X-1874. — ([421]) Fleitmann

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

et Henneberg ([421]) l'ont obtenu en fondant ensemble du sulfate de magnésium et du tétraphosphate de sodium ($P^4O^{13}Na^6$). C'est une poudre blanche, dense, cristalline, infusible; soluble dans les acides, mais devenant insoluble après calcination.

Hexamétaphosphate de magnésium $P^{12}O^{36}Mg^6$. — C'est un dépôt gélatineux, peu soluble dans l'eau, qui s'obtient en traitant une solution de sulfate de magnésium additionnée de chlorure d'ammonium par l'acide héxamétaphosphorique, ou encore, en précipitant une solution d'acétate de magnésium par l'héxamétaphosphate de sodium [Rose ([399]); Graham].

PYROPHOSPHATE DE MAGNÉSIUM $P^2O^7Mg^2 = 222,72$

On le prépare par la calcination du phosphate ammoniaco-magnésien ou du phosphate acide de magnésium PO^4MgH. On peut l'obtenir en précipitant le sulfate de magnésium par le pyrophosphate de sodium avec addition de carbonate d'ammonium [Wach ([422]), Rose (*loc. cit.*)]. D'après O. Popp ([425]), le sel obtenu par précipitation est d'abord amorphe, puis il devient cristallin : il renferme $5H^2O$. On peut aussi transformer le sel amorphe en sel cristallisé en le dissolvant dans une solution d'acide sulfureux et faisant bouillir (Schwartzenberg) ([424]). Il se forme un hydrate à $3,5H^2O$ par l'action de la glycérine sur les cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien, la réaction est lente à la température ordinaire; à une température un peu plus élevée, on peut suivre la transformation des cristaux sous le microscope (Heinreich-Struve) ([425]).

Calciné, il perd d'abord son eau de cristallisation, puis il devient subitement incandescent, ce qui serait dû au passage de l'état cristallisé à l'état amorphe (O. Popp).

Au four électrique il se décompose et donne du phosphore ordinaire et du phosphate basique de magnésie (Moissan) ([426]).

Fondu avec du carbonate de sodium, il donne de l'orthophosphate (Rose); il en est de même lorsqu'on le chauffe longtemps avec de l'acide sulfurique concentré (Weber) ([428]).

Il est facilement soluble dans les acides chlorhydrique et azotique. De la solution chlorhydrique, l'ammoniaque le précipite partiellement à l'état d'orthophosphate ammoniaco-magnésien [Weber (*loc. cit.*), Fresenius ([429])].

L'acide azotique donne du nitrate de magnésie et met l'acide pyrophosphorique en liberté [Campbell ([430]), Luck ([431])].

et Henneberg. An. Ch. Pharm. Lieb. **65**-331-1848; Jahresb. 361-1847-48. — ([422]) Wach. J. Chem. Ph. Schweig. **59**-290-1830. — ([425]) Popp. Jahresb. 316-1870; B. Soc. Ch. (2)-**14**-195-1870. — ([424]) Schwartzenberg. An. Chem. Pharm. Lieb. **65**-146-1848; Jahresb. 348-1847-48. — ([425]) Heinreich-Struve. Z. anal. Chem. **37**-485-1898; Chem. Centr. Bl. **2**-854-1898. — ([426]) Moissan. An. Ch. Ph. (7)-**9**-134-1896. — ([428]) Weber. An. Ph. Chem. Pogg. **73**-157-1848; Jahresb. 947-1847-48. — ([429]) Fresenius. Analy. Chim. quant. 3e édit. 339-1875. — ([430]) Campbell. Ph. Mag. (4)-**24**-380-1862; Jahresb. 134-1862. — ([431]) Luck. Z. anal. Chem. **13**-255-1874; Jahresb. 220-1847. — ([432]) Fuchs et Rammelsberg. Handb. der Min. Chem. 349;

[MASSOL.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le pyrophosphate de magnésium ne se combine pas avec l'ammoniaque (Pavesi et Rotondi) ([409]).

Fluophosphate de magnésium $(PO^4)^2Mg^3$, $MgF^2 = 325,44$. — C'est une substance assez rare qui se trouve dans la nature et que l'on désigne, en minéralogie, sous le nom de *wagnérite*, ou *pleuroclase*.

Elle est en cristaux transparents ou opaques, d'un éclat vitreux, de couleur jaune plus ou moins foncée; et cristallise en prismes clinorhombiques fortement striés. Elle renferme environ 4,5 pour 100 de FeO et CaO, qui remplacent la magnésie [Fuchs et Rammelsberg ([432]), von Kobell ([433])].

On a retrouvé le wagnérite dans le guano; le fluophosphate de magnésie existe également dans les os des animaux.

Deville et Caron ([434]) l'ont obtenue artificiellement en chauffant, dans un creuset de charbon, porté au rouge, 132 parties de phosphate d'ammonium avec 60 parties de fluorure de magnésium et un excès de chlorure de magnésium qui sert de fondant. Gros cristaux, monocliniques. $D = 3,12$.

Chlorophosphate de magnésium $(PO^4)^2Mg^3$, $MgCl^2 = 358,34$. — Deville et Caron ([434]) l'ont préparé en fondant du phosphate d'ammonium avec du chlorure de magnésium anhydre en excès. Il est en cristaux monocliniques. A une très haute température, il perd un peu de $MgCl^2$.

Combinaison du chlorure de magnésium avec l'oxy-chlorure de phosphore $MgCl^2, POCl^3$. — Casselmann ([435-436]) chauffe à 100° du chlorure de magnésium anhydre avec un excès d'oxychlorure de phosphore. Il obtient une poudre inodore, déliquescente, que l'eau décompose avec dégagement de chaleur en $MgCl^2 + 6H^2O$, et $POCl^3$.

Cronander ([436]), lui attribue la formule $9MgCl^2, 10\,POCl^3$.

Combinaison du phosphate de magnésium avec le peroxyde d'azote. — On l'a obtenue en traitant le pyrophosphate de magnésium par l'acide azotique, évaporant à sec, et chauffant le résidu. C'est une poudre cristalline, jaunâtre à froid, couleur de rouille à chaud (E. Luck) ([437]).

Arséniure de magnésium $Mg^3As^2 = 225,08$. — Lorsque l'on chauffe 6,2 p. d'arsenic et 3 p. de magnésium en poudre dans un courant d'hydrogène, il se produit une vive réaction et l'on obtient un corps brun, d'un faible éclat métallique, à cassure grenue, peu fusible et se décomposant peu à peu à l'air humide (Parkinson) ([438]).

Arsénite de magnésium $AsO^3MgH = 148,37$. — C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, que l'on obtient par double décomposition avec des solutions d'arsénite de sodium et d'un sel de magnésium

Jahresb. 1186-1873. — ([433]) von Kobell. J. prakt. Chem. (2)-**7**-272-1873; Jahresb. 1185-1873. — ([434]) Deville et Caron. An. Ch. Ph. (3)-**67**-443-1863; Jahresb. 145-1863. — ([435]) Casselmann. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **98**-213-1856; Jahresb. 282-1856. — ([436]) Casselmans-Weber. Ber. Chem. Gesell. **4**-753-1871. — ([437]) E. Luck. Z. anal. Chem. 255-1874; J. Chem. Soc. **28**.238-1875. — ([438]) Parkinson. Am. J. Siliman. (2)-**5**-117-127-309-1867. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

en présence d'un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, [Bloxam ([439]), Kikelin ([440]), Biederman ([440 bis])].

Pyroarsénite de magnésium $As^2O^5Mg^2 = 278,72$. — Ce sel se forme lorsque l'on sèche à 205° l'arsénite de magnésium (Bloxam); ou par double décomposition, entre le pyroarsénite de baryum et le sulfate de magnésium (Stavenhagen) ([441]).

Arséniate acide de magnésium $AsO^4MgH + 5H^2O$. — Il se produit lorqu'on dissout l'arséniate ammoniaco-magnésien dans l'acide acétique et que l'on abandonne à cristallisation, ou lorsqu'on chauffe du carbonate de magnésium avec de l'acide arsénique à 225° (A. de Schulten) ([442]).

D'après Graham ([433]), on obtient un précipité blanc d'arséniate acide à $22\,H^2O$, en traitant un arséniate alcalin en solution par l'acétate de magnésium.

Berzelius ([174]) a décrit un arséniate acide $(AsO^4)^2\,MgH^4$ qui formerait une masse gommeuse, très soluble dans l'eau.

Arséniate neutre de magnésium $(AsO^4)^2Mg^3 + 7,5H^2O$. — C'est une poudre blanche insoluble, qui se produit lorsqu'on traite un sel de magnésium par une solution d'arséniate trisodique (Berzelius) ([114]); ou encore, lorsqu'on ajoute de l'arséniate monosodique à du sulfate de magnésie et du carbonate de soude (Chevron et Droixhe) ([445]).

Chaleur de formation : $As^2 + O^8 + Mg^3 = As^2O^8Mg^3$ crist. = 712600 cal.
Chaleur de neutralisation : $2\,AsO^4H^3$ diss. + Mg O cal. = sel diss. + 29700 cal.
— — $2\,AsO^4H^3$ diss. + 2 Mg O = sel diss. + 52700 cal.
— — $2\,AsO^4H^3$ diss. + 3 Mg O = sel crist. + 56700 cal. (Blarez) ([446]).

Métaarséniate de magnésium $(AsO^3)^2Mg$. — Signalé par Ladenburg ([291]).

Pyroarséniate de magnésium $As^2O^7Mg^2 = 286,36$. — Il prend naissance lorsqu'on chauffe, au rouge, l'arséniate ammoniaco-magnésien (Levol) ([448]).

Fluoarséniate de magnésium $(AsO^4)^3FMg^5$. — On l'obtient en fondant 1 partie de fluorure de magnésium et 3 parties d'arséniate d'ammonium dans un excès de chlorure de potassium. Il est en cristaux brillants (Ditte) ([449]).

Chloroarséniate de magnésium AsO^4ClMg^2. — Il a été obtenu en faisant agir l'arséniate d'ammonium sur le chlorure de magnésium en excès, il est en cristaux semblables à la wagnérite (Lechartier) ([450]).

([439]) Bloxam. J. Chem. Soc. (2)-**3**-62-1865. — ([440]) Kikelin. Ueber Magnesium Salze der Arsen- und Phosphorsaüre, um ihre Zersetzungs-producte. 8° Munchen, 1883. — ([440 bis]) Biederman. Labend. Handb. **7**-24-1889. — ([441]) Stavenhagen. J. prakt. Chem. (2)-**51**-19-1895. — ([442]) De Schulten. C. R. **100**-877-1885; J. Chem. Soc. **48**-724-1885. — ([443]) Graham. An. Chem. Pharm. Lieb. **29**-24-1839. — ([445]) Chevron et Droixhe. B. Ac. Belg. 488-1888; Jahresb. 523-1888. — ([446]) Blarez. C. R. **103**-1133-1886; J. Chem. Soc. **52**-204-1887. — ([448]) Levol. An. Ch. Ph. (3)-**17**-501-1846; Z. anorg. Chem. **23**-146-1900. — ([449]) Ditte. An. Ch. Ph. (6)-**8**-502-1886. — ([450]) Lechartier. C. R. **65**-172-1867. — ([451]) Berzelius. An. Ph. Chem.

[*MASSOL.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Fluochloroarséniate de magnésium $(AsO^4)(FCl)Mg^2$. — Il se prépare, comme le précédent, au moyen du fluorure de magnésium.

Hyposulfoarsénite de magnésium $As^2S^7Mg^2$. — C'est une poudre brun rouge, non cristalline, insoluble dans l'eau (Berzelius) ([451]).

Orthosulfoarsénite de magnésium $(AsS^3)^2Mg^5 + 9H^2O$. — Produit cristallin, obtenu en dissolvant le trisulfure d'arsenic dans une quantité moléculaire double de sulfhydrate de magnésium (Nilson) ([452]).

Pyrosulfoarsénite de magnésium $As^2S^5Mg^2 + 8H^2O$. — Sel facilement soluble dans l'eau, non cristallisable. Repris par l'eau, il donne l'hyposulfoarsénite insoluble et des cristaux de sulfoarséniate (Berzelius) ([114]). On le prépare en évaporant, dans le vide, la solution de trisulfure d'arsenic dans le sulfhydrate de magnésium (Nilson) ([452]).

Sulfoarséniate de magnésium $(AsS^4)^2Mg^3$. — Il est en cristaux rayonnés, déliquescents, incolores, que l'on obtient en traitant le pyrosulfoarséniate par le sulhydrate de magnésium, ou par combinaison de la magnésie avec le trisulfure d'arsenic (de Clermont et Frommel) ([453]).

Métasulfoarséniate $(AsS^3)^2Mg$. — Masse blanche, poreuse, infusible, qui prend naissance par la calcination du pyrosulfoarséniate.

Pyrosulfoarséniate $As^2S^7Mg^2$. — On l'obtient par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'arséniate de magnésium. C'est une masse jaune cristalline, inaltérable à l'air. Il est soluble en toute proportion dans l'eau et dans l'alcool.

Antimoniure de magnésium. — Parkinson ([438]) a décrit un alliage à 10 pour 100 de magnésium qui se forme lorsqu'on chauffe les deux corps dans un courant d'hydrogène, ou par fusion, sous un fondant, composé de 2 parties de chlorure de sodium et une partie de spath-fluor. Cet alliage a une cassure cristalline; finement granulé, il décompose l'eau rapidement.

Bromure de magnésium et d'antimoine $SbBr^3,MgBr^2,8H^2O$. — Benedict ([454]) l'a obtenu en évaporant, dans le vide, la dissolution des deux bromures dans l'acide bromhydrique. Poggiale ([455 a]) dit qu'il existe un trichlorure analogue.

Métaantimoniate de magnésium $(SbO^3)^2Mg + 12\ H^2O$. — On le prépare en ajoutant une solution de sulfate de magnésium à une solution bouillante d'antimoniate de sodium; il se précipite des flocons volumineux non cristallins qui perdent 8 molécules d'eau à 100°: 10 molécules à 200°, et la 11e à 300°, [Hanshofer, Heffter ([456])].

Sulfoantimoniate de magnésium $(SbS^4)^2Mg^3$. — Sel jaune, déliquescent, incristallisable (Rammelsberg) ([457]).

Pogg. **7**-22-1826. — ([452]) Nilson. J. prakt. Chem. (2)-**14**-60-1876. — ([453]) De Clermont et Frommel. An. Ch. Ph. (5)-**18**-201-1879. — ([454]) Bénédict. Proc. Am. Acad. **30**-9; Z. anorg. Chem. **8**-254-1895. — ([455 a]) Poggiale. C. R. **20**-1180-1845; An. Chem. Pharm. Lieb. **56**-244-1845. — ([456]) Heffter. An. Ph. Chem. Pogg. **86**-418-1852. — ([457]) Rammelsberg. An. Ph.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Alliage de magnésium et de bismuth. — Parkinson [458]. a décrit un alliage renfermant 10 pour 100 de magnésium, qu'il prépare soit en chauffant les deux corps dans un courant d'hydrogène, soit en fondant 450 grammes de bismuth et 50 grammes de magnésium avec 2 parties de chlorure de sodium et une partie de spath fluor. La combinaison se fait avec un grand dégagement de chaleur.

Cet alliage a la couleur du bismuth; il se ternit rapidement à l'air.

Iodure double de magnésium et de bismuth MgI^2, $(BI^3)^2 + 12\,H^2O$. — On le prépare par l'union des deux iodures; il cristallise en prismes rectangulaires avec pointement oblique, de couleur rouge grenat foncé, qui perdent leur eau de cristallisation à 175° (Linau) [458 a].

Métavanadate de magnésium. — En dissolvant la magnésie dans l'acide vanadique et en évaporant, on obtient une solution sirupeuse qui se prend par refroidissement en une masse cristalline radiée, jaune vif (Berzelius) [459].

Suguira et Baker [460] ont obtenu par le même procédé le sel à $8H^2O$.

Tétravanadate de magnésium $V^4O^{11}Mg = 405{,}16$. — Les solutions du sel précédent, additionnées d'acide acétique et abandonnées à la température ordinaire, donnent des lamelles jaunes de tétravanadate qui, d'après C. de Hauer [461], renferment $8H^2O$. L'alcool le précipite de sa solution, cependant celui-ci reste coloré (Berzelius). On peut aussi le préparer en traitant le divanadate d'ammonium par le sulfate de magnésium (de Hauer) et faisant cristalliser dans l'eau chaude.

Suguira et Baker [460] ont signalé le vanadate $3MgO,\ 5V^2O^5 + 28H^2O$, sel rouge; obtenu par l'action de la magnésie sur l'acide vanadique. Pour le dosage du magnésium dans les vanadates, voir Manasse [462].

Niobate de magnésium $(NbO^5)^2Mg$. — Lorsqu'on ajoute une solution de niobate de sodium à une solution de sulfate de magnésium, il se forme un précipité blanc qui se dépose rapidement. Séché à 100°, il renferme $4H^2O$ (Rammelsberg) [463].

Fluorure de tantale et de magnésium. — Berzelius [464] l'a préparé en dissolvant le tantalate de magnésium dans l'acide fluorhydrique, et Marignac [465], en saturant par la magnésie une solution renfermant les acides tantalique et fluorhydrique. C'est un sel très soluble dans l'eau, et la solution, évaporée dans le vide, donne une masse amorphe, qui ne se redissout pas complètement dans l'eau.

Tantalate de magnésium. — Il a été décrit par H. Rose [466].

Chem. Pogg. **52**-216-1841. — [458 a] Linau. An. Ph. Chem. Pogg. **111**-240-1860. — [459] Berzélius. Traité de chimie **4**-679-1831. — [460] Suguira et Baker. An. Chem. Pharm. Lieb. **202**-250-1880; J. Chem. Soc. **35**-715-1879. — [461] C. de Hauer. J. prakt. Chem. **76**-156-1859. — [462] Manasse. An. Chem. Pharm. Lieb. **240**-56-1887. — [463] Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **136**-352-1869; J. prakt. Chem. **108**-77-1869. — [464] Berzelius. Traité de chimie **4**-92-1831. — [465] Marignac. An. Ch. Ph. (4)- **9**-275-1866; B. Soc. Ch. (2)-**6**-118-1866. — [466] H. Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **102**-61-1857. — [466 a] Jonnes.

[*MASSOL.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Précipité obtenu par double décomposition entre un tantalate alcalin et une solution de sulfate de magnésium. Amorphe, il devient peu à peu cristallin. Séché à 100°, il correspond à la formule de $Ta^6O^{19}Mg^{14} + 9H^2O$: *hexatantalate* de Marignac.

Borure de magnésium. — Composé, signalé par Jonnes ([466 a]) et Jonnes et Taylor ([466 b]), obtenu impur en chauffant du magnésium avec de l'acide borique. Winckler ([466 c]) dit qu'il se forme deux borures.

Fluoborure de magnésium $(BF^4)^2Mg = 2BF^3, MgF^2$. *Fluoborate de Berzélius*, que l'on obtient en évaporant une solution de carbonate de magnésium dans l'acide hydrofluoborique, ou en traitant le fluorure de magnésium par l'acide fluoborique (Berzélius) (*loc. cit.*). Il cristallise en prismes volumineux, très solubles dans l'eau, d'une saveur très amère.

Orthoborates de magnésium $(BO^3)^2Mg^3$. — Ebelmen ([467]) l'a obtenu en chauffant, dans un four à porcelaine, un mélange de magnésie et d'acide borique en excès; ce dernier se volatilise peu à peu et il reste des cristaux radiés, à aspect nacré, très difficilement fusibles, insolubles dans l'eau et solubles dans les acides.

Ouvrard ([468]) a reproduit le même composé en fondant l'oxyde de magnésium en léger excès avec un mélange équimoléculaire d'anhydride borique et de fluorhydrate de fluorure de potassium.

Lechâtelier ([469]) l'a préparé ainsi que plusieurs autres borates métalliques.

— $(BO^3)^2Mg^3 9H^2O$. — C'est un précipité gélatineux que l'on obtient en ajoutant une solution bouillante de borax à une solution bouillante de sulfate de magnésium; ou encore, en faisant bouillir la solution de borate double de sodium et de magnésium. Désséché, il se transforme en une masse blanche terreuse renfermant $9H^2O$ (Rammelsberg) ([470]) et devenant anhydre par calcination.

D'après Wöhler ([471]) il est un peu soluble dans l'eau froide; la solution alcaline se trouble à l'ébullition et donne, par évaporation, un vernis transparent.

Biborate trimagnésique $(B^2O^3)^2, 3MgO$. — Ditte ([472]) l'a obtenu cristallisé en fondant le borate amorphe dans un chlorure alcalin.

Triborate monomagnésique $(B^2O^3)^3MgO$. — Ce sel prend naissance lorsqu'on fait bouillir l'acide borique avec l'hydrate de magnésie délayé dans l'eau; on filtre à 100° et on laisse cristalliser. Il se dépose des cristaux grenus (Wöhler) ou des croûtes cristallines (Rammelsberg) à $8H^2O$.

J. Phem. Soc. 35-41. — ([466 b]) Jonnes et Taylor. J. Chem. Soc. **39**-213-1881. — ([466 c]) Winckler. Ber. Chem. Fesell. **23**-774-1890. —([467]) Ebelmen. An. Ch. Ph. (3)-**33**-50-1851 ; Jahresb. 15-1851; An. Chem. Pharm. Lieb. **80**-208-1851. — ([468]) Ouvrard. C. R. **132**-257-1901; B. Soc. Ch. (3)-**25**-524-1901. — ([469]) Lechatelier. C. R. **113**-1034-1891 ; J. Chem. Soc. **62**-404-1892. — ([470]) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **49**-451-1840. — ([471]) Wöhler. An. Ph. Chem. Pogg. **28**-527-1883. — ([472]) Ditte. C. R. **77**-892-1873; Jahresb. 257-1873 ; J. Chem.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Il est soluble dans 75 p. d'eau froide; la solution est alcaline et ne se trouble pas par l'ébullition. Calciné, il perd son eau en même temps qu'un peu d'acide borique, et donne une masse spongieuse.

Tétraborate monomagnésique $(B^2O^3)^4MgO + 3H^2O$, décrit par Laurent [473].

Tétraborate trimagnésique $(B^2O^3)^4, 3MgO = B^8O^{15}Mg^3$. — Il correspond à la boracite, si l'on néglige le chlorure.

Il a été reproduit par Heintz et Richter [474] ainsi qu'un **tétraborate heptamagnésique** $(B^2O^3)^4, 7MgO$.

Hexaborate monomagnésique $(B^2O^3)^6MgO$. — Ce sel prend naissance en même temps que le triborate monomagnésique. C'est une poudre grenue renfermant $18H^2O$. D'après Laurent (*loc. cit.*), la solution d'hexaborate de potassium ne précipite pas les sels de magnésium.

Métaborate de magnésium $(BO^2)^2Mg$. — Wöhler (*loc. cit.*) l'a obtenu en chauffant un mélange de borax et de sulfate de magnésium, filtrant et abandonnant pendant longtemps la liqueur claire à 0°. Il se forme des aiguilles déliées, réunies en faisceaux et renfermant $8H^2O$; solubles dans l'acide chlorhydrique, et précipitables par l'ammoniaque.

Chloroborate de magnésium ou boracite. — On le trouve dans la nature, cristallisé en cubes ou cubes avec dodécaèdre rhomboïdal, dans les gisements de gypse et d'anhydrite, à Lünebourg (Hanovre) et Sageberg (Holstein). Sa composition correspond à la formule $(B^2O^3)^4$, $6MgO + MgCl^2$ (Heintz et Richter) [474].

Borophosphate de magnésium. — On le trouve dans la nature au milieu de masses gypseuses; il porte le nom de *Lüneburgite*. $D = 2{,}051$. Il est soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique, et correspond à la formule $3MgO, P^2O^5, B^2O^3, 8H^2O$ [Nœllner [475], Brünjes].

Carbure de magnésium. — Ce corps n'a pas été isolé à l'état de pureté; on l'obtient, en chauffant au rouge le magnésium dans la vapeur de benzol (Parkinson), ou encore, en chauffant avec précaution de la poudre de magnésium dans un courant d'acétylène (Berthelot) [476]. On obtient, dans les deux cas, une poudre noire impure renfermant un excès de charbon, mais donnant de l'acétylène au contact de l'eau.

Au four électrique, ce carbure est complètement décomposé, ce qui explique pourquoi la magnésie peut être fondue dans des creusets en charbon sans qu'il y ait réduction. A la température de fusion de la magnésie, le carbure ne peut plus exister (Moissan) [477].

Soc. **27**-129-1874. — [473] Laurent. An. Chem. Pharm. Lieb. **76**-257-1850; Jahresb. 257-1850. — [474] Heintz et Richter. An. Ph. Chem. Pogg. **110**-613-1860; Jahresb. 122-1860. — [475] Nœllner. Münchener Akad. Ber. 5-1870. — [476] Berthelot. An. Ch. Ph. (4)-**9**-406-1866. — [477] Moissan. An. Ch. Ph. (7)-**16**-151-1899; B. Soc. Ch. (3)-**19**-870-1898. —

[MASSOL.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

CARBONATE DE MAGNÉSIUM $CO^3Mg = 84{,}36$ (C : 14,22, O : 56.90; Mg : 28,88)

État naturel. — Le carbonate de magnésium ou Giobertite se trouve dans la nature à l'état amorphe en masses compactes ou terreuses, et, plus rarement, cristallisé en rhomboèdres. Il est alors translucide et incolore, mais le plus souvent coloré en jaune ou en brun par une petite quantité de fer ou de manganèse.

On le trouve très abondamment à l'état de carbonate double de calcium et de magnésium ou Dolomie. Il existe dans la plupart des eaux de source dissous à la faveur de l'acide carbonique, ainsi que dans l'eau de mer (Jacobsen) ([477 a]).

Préparation. — On le prépare ordinairement en précipitant une solution de sulfate de magnésium par du carbonate de sodium et calcinant l'hydrocarbonate formé [Jacquelain ([479]), Bineau ([480])]. On peut aussi le préparer en décomposant le carbonate de calcium par le chlorure de magnésium (Marignac) ([481]) ou encore, en chauffant à 160°-175° en tubes scellés du carbonate de sodium et du sulfate de magnésium.

Industriellement (à l'usine de Washington à Newcastle) on traite la dolomie par l'eau chargée d'acide carbonique; le carbonate de magnésium se dissout plus facilement que le carbonate de calcium. La dissolution chauffée laisse précipiter le carbonate neutre, tandis que l'acide carcarbonique, qui se dégage, est utilisé par une nouvelle opération (G. Lemoine) ([482]).

Chaleur de formation : $C + O^3 + Mg = CO^3Mg$ ptié + 266 600 cal.
— — : CO^3K^2 diss. + SO^4Mg diss. = CO^3Mg ptié + SO^4K^2 diss. + 2100 cal.
— — : CO^2 diss. + MgO hydraté = CO^3Mg ptié + 17 900 cal. (Berthelot) ([483]).

Propriétés. — De Sénarmont ([478]) l'a reproduit cristallisé en chauffant, à 150°, dans un flacon très résistant, muni d'un bouchon poreux qui laisse passer lentement l'acide carbonique, le carbonate neutre dissous dans l'eau chargée d'acide carbonique. Il se dépose un sable blanc cristallin à peine attaquable par les acides faibles, formé de petits rhomboèdres identiques avec les cristaux naturels.

D'après H. Rose ([484]), la solution de bicarbonate évaporée à siccité, à l'air libre, donnerait une poudre cristalline, présentant, sous le microscope la forme de l'aragonite. Le carbonate de magnésie serait donc dimorphe comme le carbonate de chaux. Le carbonate de magnésium anhydre se présente ordinairement sous forme d'une poudre blanche qui, chauffée avec de l'eau, perd peu à peu de l'acide carbonique. Calciné vers 300°, il abandonne tout son acide carbonique (Rose) ([484]); mais, d'après

([477 a]) Jacobsen. An. Chem. Pharm. Lieb. **167**-29-1873. — ([478]) De Sénarmont. An. Ch. Ph. (3)-**32**-129-1851; An. Chem. Pharm. Lieb. **80**-215-1851. — ([479]) Jacquelain. An. Ch. Ph. (3)-**32**-195-1851. — ([480]) Bineau. An. Ch. Ph. (3)-**51**-299-1857; Jahresb. 85-1857. — ([481]) Marignac. Recherches 56. — ([482]) Lemoine. B. Soc. Enc. 362-1873. — ([483]) Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**4**-165-1875. — ([484]) H. Rose. An. Ch. Ph. Pogg. **83**-417-1851; **84**-461-1851 — ([485]) Marchand

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Marchand et Scherer ([485]), il reste encore un peu d'acide carbonique après l'avoir chauffé au rouge.

Engel ([494]), en calcinant le carbonate ammoniaco-magnésien, dans un courant d'air à 130°-140°, a obtenu une variété de carbonate anhydre différent du carbonate naturel et de celui préparé par Sénarmont. Il est *soluble* dans l'eau, environ 2 gr. par litre. Très hygroscopique, il s'hydrate aussi rapidement que la chaux vive.

Le carbonate de magnésie est très peu soluble dans l'eau; cependant le carbonate naturel ou artificiel, pulvérisé et humecté avec de l'eau, présente une légère réaction alcaline. La présence de certains sels augmente considérablement la solubilité; ainsi, 1 litre d'eau renfermant 60 gr. de sulfate de magnésium, peut dissoudre, à froid, jusqu'à 5 gr. de carbonate; la solution se trouble par la chaleur et s'éclaircit par le refroidissement (Hunt) ([486]). Il se dissout aussi notablement dans les solutions de borates alcalins; la chaleur le précipite et il se redissout par refroidissement (Wittstein) ([487]).

Il est surtout soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique. Engel et Ville ([488]) ont déterminé sa solubilité sous diverses pressions :

Pression.	Température.	CO^3Mg dissous par litre.
1,0atm	19°,5	25gr,8
2,1atm	19°,5	33gr,1
3,2atm	19°,7	37gr,3
4,7atm	19°,0	43gr,5
5,6atm	19°,2	46gr,2
6,2atm	19°,2	48gr,5
7,5atm	19°,5	51gr,2
9,0atm	18°,7	56gr,6

La solubilité diminue considérablement lorsque la température s'élève. Sous la pression ordinaire, 1 litre d'eau chargée d'acide carbonique dissout 28gr,45 de carbonate neutre à 13°,4, et seulement 2gr,5 à 90° (Engel) ([489]).

Les acides attaquent facilement le carbonate de magnésium et donnent le sel correspondant avec dégagement d'acide carbonique.

Usages. — Le carbonate de magnésium *naturel* sert à préparer le sulfate de magnésium, soit par dissolution dans l'acide sulfurique, soit, plus économiquement, par double décomposition avec le sulfate de calcium. On chauffe fortement et la réaction est facilitée par la présence d'un peu de chlorure de sodium (Fleischer) ([490]).

Il sert aussi à fabriquer des briques réfractaires [C. Später ([491]), Schwartz ([492]), Haller ([493])].

et Scherer. J. prakt. Chem. **50**-385-1850; Jahresb. 229-1850. — ([486]) Hunt. Am. J. Soc. (2)-**42**-49-1866; Jahresb. 175-1866. — ([487]) Wittstein. Ar. der Pharm. (3)-**6**-40-1875. — ([488]) Engel et Ville. C. R. **93**-340-1881; J. Chem. Soc. **40**-1102-1881. — ([489]) Engel. C. R. **100**-352-444-911-1885. — ([490]) Fleischer. Pharm. J. Trans. (3)-**2**-844. — ([491]) C. Später. D. R. P. Nr. 48 891. Kl. 75. — ([492]) Schwartz. Polyt. J. Dingler **186**-27-1867. — ([493]) Haller. Deutch. Ind. Zeit. 216-1867. — ([494]) Engel. C. R. **129**-598-1899; Chem. Centr.

[*MASSOL.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

On l'utilise également pour l'épuration des eaux calcaires employées pour les générateurs à vapeur; par une légère calcination, il est transformé en carbonate basique qui, au contact du sulfate et du bicarbonate de calcium, contenu dans l'eau, donne des carbonates neutres de calcium et de magnésium qui se précipitent, tandis qu'il reste en dissolution du sulfate de magnésium très soluble.

CARBONATES DE MAGNÉSIUM HYDRATÉS

— $CO^3Mg + \frac{1}{6} H^2O$. — Kippenberger ([495]) l'a obtenu à l'état cristallisé en chauffant, à 170°, l'hydrocarbonate $4CO^3Mg + 15H^2O$. Nörgaard ([496]) chauffe une solution de carbonate de magnésium dans l'eau chargée d'acide carbonique, il se forme un dépôt grenu, qui s'altère par des lavages à l'eau, Dumas ([497]) l'a observé en houppes cristallines dans un dépôt obtenu après avoir fait fermenter du sucre avec de la levure de bière en présence de carbonate de magnésie.

— $CO^3Mg + 2H^2O$. — Poudre blanche, amorphe, renfermant $2H^2O$ après dessiccation, à l'air, du précipité obtenu en mélangeant des solutions de sulfate de magnésium et de carbonate de magnésium, maintenues à 18°.

— $CO^3Mg + 2{,}75H^2O$ ($2CO^3Mg + 5{,}5H^2O$) se forme lorsqu'on conserve longtemps à l'air sec, ou que l'on dessèche sur l'acide sulfurique, le carbonate $4CO^3Mg + 15H^2O$ (Kippenberger).

— $CO^3Mg + 3H^2O$. — Ce sel se dépose lorsqu'on abandonne à l'air une solution de carbonate de magnésium dans l'eau chargée d'acide carbonique (Berzélius) ([498]), ou lorsqu'on chauffe cette solution à 50° (Fritzsche) ([499]). Les solutions saturées sous pression donnent le même hydrate (Nörgaard) (*loc. cit.*). Il se précipite également d'un mélange de solutions de sulfate de magnésium et de bicarbonate ou de sesquicarbonate de sodium [Fourcroy, Boussingault ([501]), Soubeiran ([502]), Favre ([503])]. Enfin, le carbonate à $5H^2O$ chauffé sous l'eau à 20°-25° se transforme en hydrate à $3H^2O$ (Nörgaard).

Cet hydrate est en prismes transparents ou en aiguilles rhombiques brillantes (Marignac) ([481]). Il est inaltérable à l'air humide (Fritzsche), mais altérable à l'air sec (Berzelius).

Traité longuement par l'eau, il se transforme en bicarbonate qui se dissout, et en un sel basique insoluble (Berzelius).

— $CO^3Mg + 3{,}75H^2O$ ($4CO^3Mg + 15H^2O$). — Cet hydrate se sépare en fins cristaux de la dissolution d'hydrate ou de carbonate de magnésium dans un bicarbonate alcalin (Kippenberger) ([495]).

— $CO^3Mg + 4H^2O$. — Il se dépose en même temps que l'hydrate à

Bl. **2**-985-1899. — ([495]) Kippenberger. Chem. Centr. Bl. **1**-857-1894. — ([496]) Nörgaard. R. Danske Vid. Selsk. Skr. (5)-**2**-54-1850. — ([497]) Dumas. An. Ch. Ph. (5)-**3**-98-1874. — ([498]) Berzélius. J. Chem. Ph. Schweig. 31-258-1821. — ([499]) Fritzsche. An. Ph. Chem. Pogg. **37**-304-1836. — ([501]) Boussingault. An. Ch. Ph. **29**-285-1825. — ([502]) Soubeiran. J. Pharm. **13**-596-1827. — ([503]) Favre. An. Ch. Ph. (3)-**10**-474-485-1844. — ([504]) Damour. C. R. **44**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

$5H^2O$ pendant l'évaporation lente des solutions de carbonate neutre dans l'eau chargée d'acide carbonique [Damour([504]), Nörgaard (*loc. cit.*)]. Il est en prismes brillants, monocliniques, s'altérant à l'air (Marignac)([505]).

— $CO^3Mg + 5H^2O$. — La solution de carbonate neutre, dans l'eau, chargée d'acide carbonique, donne en même temps que les hydrates à 3 et $4H^2O$, l'hydrate à $5H^2O$ et ce dernier en quantité d'autant plus grande que la température de cristallisation est plus basse (Fritsche) (*loc. cit.*). Il est en tablettes monocliniques efflorescentes. Il se forme, lorsqu'on précipite les solutions de sulfate de magnésium par une quantité insuffisante de carbonate neutre de sodium; ou encore, lorsqu'on abandonne à une température inférieure à 10° une solution de carbonate de magnésium dans le sulfate de sodium [Nörgaard, Brooke ([506])]. A l'air, ces cristaux deviennent opaques et perdent $2H^2O$; conservés dans l'eau mère, ils sont inaltérables jusqu'à + 16°; de 20 à 25° ils se transforment en sel à $3H^2O$; à 50° ils deviennent opaques, et à partir de 75° ils perdent de l'acide carbonique. Bouillis jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique, ils se transforment en un sel basique $4CO^3Mg, MgO + 5H^2O$.

Ces hydrocarbonates de magnésium se dissolvent facilement dans un excès de carbonate ou de bicarbonate alcalin (Rose, Nörgaard).

Bicarbonate de magnésium $(CO^3H)^2Mg$. — Ce sel n'est connu qu'en dissolution; il se forme lorsqu'on dissout l'oxyde de magnésium ou le carbonate neutre dans l'eau chargée d'acide carbonique [Berthollet ([507]), Cossa ([508])]. Cette dissolution est alcaline [Berthollet, Pfaff ([508 *a*])]. Évaporée dans le vide, elle perd la moitié de son acide carbonique (Soubeiran) (*loc. cit.*). A 15° et sous une pression moyenne, elle contient, pour un litre, 1gr,954 de bicarbonate et 0gr,715 de carbonate neutre (Treadwell et Reuter)([509]). Chauffée à 75°, elle se trouble, mais s'éclaircit par refroidissement.

Saturée sous pression et additionnée de chlorure de sodium elle laisse déposer du bicarbonate de sodium (Weldon) ([510]).

Carbonates basiques de magnésium. — Ces carbonates basiques renferment tous de l'eau, et peuvent être considérés comme des *hydrocarbonates*, ou comme des combinaisons de carbonate neutre et d'hydrate de magnésium.

Dicarbonate trimagnésique $2CO^2, 3MgO + 3H^2O = 2CO^3Mg, MgO^2H^2 + 2H^2O$. — Fritzsche([499]) précipite du sulfate de magnésium par un excès de carbonate de sodium, et fait bouillir le tout jusqu'à ce que le précipité soit devenu cristallin, ce qu'il reconnaît au microscope. Il enlève les eaux mères et fait bouillir encore avec de l'eau pure. Ce sel est en petits cristaux grenus.

561-1857; Jahresb. 85-1857. — ([505]) Marignac. Recherches 54; Jahresb. 344-1855. — ([506]) Brooke. An. of Phil. **22**-375; Rammelsberg. Handbuch. 156. — ([507]) Berthollet. N. Gehl. **3**-263-1807. — ([508]) Cossa. Ber. Chem. Gesell. 697-1869; Jahresb. 1242-1869. — ([508 *a*]) Pfaff. J. Chem. Ph. Schweig. **35**-326-1822. — ([509]) Treadwell et Reuter. Z. anorg. Chem. **17**-170-1898. — ([510]) Weldon. Mechanic Mag. 150-1866; Z. anal. Chem. 127-1866. —

[MASSOL.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Tricarbonate tétramagnésique $3CO^2, 4MgO + 4H^2O = 3CO^3Mg, MgO^2H^2 + 3H^2O$. — C'est une poudre blanche très légère que l'on trouve dans le commerce en gros pains rectangulaires et qui constitue la *magnésie blanche des pharmaciens.*

On trouve cet hydrocarbonate dans la nature en petits cristaux blancs, d'un éclat vitreux ou nacré, dans la serpentine en Moravie et au Texas. On le désigne en minéralogie sous le nom de *lancastérite* ou *hydromagnésite.* Il est en cristaux monocliniques. D = 2,14 à 2,18. Dur = 3,5 (Dana) (511).

Préparation. — *a*) On précipite la solution bouillante d'un sel magnésien par un excès de carbonate de sodium. Il se dégage beaucoup d'acide carbonique, et la composition du produit varie avec la durée de l'ébullition. D'après Fritzsche (*loc. cit.*) elle serait le plus généralement

$$4CO^3Mg, MgO^2H^2 + 4H^2O.$$

Si l'on opère à froid, le dégagement d'acide carbonique est très faible, et il reste, en dissolution, de la magnésie à l'état de bicarbonate, le précipité obtenu est plus léger que celui qui se forme à l'ébullition. Engel (512) dit que dans ce cas il ne se forme pas de l'hydrocarbonate, mais qu'il se précipite du carbonate neutre entraînant une certaine quantité de carbonate de sodium et passant rapidement à l'état cristallisé par addition de quelques cristaux tout formés.

Industriellement, on utilise les eaux minérales magnésiennes (eau de Saidschütz) Oswald (513) ou les eaux mères des marais salants. Lorsque ces eaux ne renferment pas de sels calcaires, on peut les employer directement, mais il est toujours préférable de séparer tout d'abord le chlorure de magnésium par cristallisation (Muspratt) (515).

On utilise aussi le sulfate de magnésium (100 p. dissous dans 100 p. d'eau) que l'on précipite également par le carbonate de soude (125 p.). On mélange rapidement dans une cuve chauffée à la vapeur; on porte à 80° pour provoquer le dégagement d'acide carbonique, on lave trois fois le dépôt à l'eau chaude, et l'on sèche dans des caisses en bois sans fond, à l'aide de plateaux de plâtre; on termine dans des chambres à dessiccation (Durand) (515).

Schmidt recommande, pour l'usage pharmaceutique, de mélanger les solutions de sulfate de magnésium et de carbonate de sodium, préalablement chauffées à 60°-80°, en laissant un léger excès de sulfate de magnésium. On agite fortement pendant le mélange; il se dégage de l'acide carbonique. Le dépôt formé est soumis à la presse, puis traité par l'eau chaude de 50° à 60°, lavé et séché.

Endermann (517) utilise les résidus de la fabrication de l'acide carbonique avec le carbonate de magnésium, qu'il traite par une quantité

(511) Dana's. System. 5 Aufl. 685-707. — (512) Engel. B. Soc. Ch. (3)-25-707-1901. — (513) Oswald. Ar. der Pharm. (2)-70-242; Pharm. Centr. Bl. 622-1852. — (515) Durand. An. Ch. Ph. 54-312-1833; An. Chem. Pharm. Lieb. 10-140-1834. — (517) Endermann. J. Soc. Chem. Ind. 127-1895; B. Soc. Ch. (3)-14-868-1895. — (518) Findeisen. Z. anal. Chem. 255-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

convenable de carbonate d'ammonium ou de sodium à 60°-70°. Le carbonate de sodium donne un hydrocarbonate plus léger que le carbonate d'ammonium.

b) On a songé aussi à transformer le carbonate de magnésie ou la dolomie en hydrocarbonate. Le carbonate neutre, étant dissous dans l'eau chargée d'acide carbonique, ou précipité à l'ébullition, puis on lave le précipité formé par l'eau bouillante. [Findeisen (518), Pattinson (519), Hoffmann (520) Merkel (521), Lemoine (522-484)].

PROPRIÉTÉS. — L'hydrocarbonate de magnésie se présente sous forme d'une poudre blanche légère, insipide, amorphe, ordinairement agglomérée en pains ou en briquettes facilement friables.

H. Rose (484) a signalé les hydrates $3CO^2, 4MgO + 6$ ou $7H^2O$, et Berzelius l'hydrate à $8H^2O$.

Chauffé, il perd de l'eau et de l'acide carbonique (H. Rose) (484); la décomposition est complète à 300°, il donne MgO.

Il est très peu soluble dans l'eau, cependant cette solution a une réaction alcaline.

D'après Fyfe, 1 p. de magnésie blanche se dissout dans 2500 p. d'eau froide et seulement dans 9000 p. d'eau bouillante. Kremers (523) a trouvé 5071 p. d'eau froide. Toutefois Bineau (524) dit que ces chiffres sont trop élevés; l'eau froide ne dissout que 1 p. pour 16 000. Les sels ammoniacaux augmentent considérablement la solubilité, à tel point qu'un sel de magnésium ne précipite que partiellement et même ne précipite pas avec un excès suffisant de carbonate d'ammoniaque.

De même, les sels ammoniacaux empêchent la précipitation à froid par les carbonates de potassium et de sodium; une longue ébullition en chassant l'ammoniaque permet seule de l'obtenir.

Les carbonates de potassium et de sodium précipitent les sels de magnésium, mais le carbonate formé est soluble à la fois dans un excès de sulfate de magnésium et dans un excès de carbonates alcalins [Rose (525), Longchamp (526), Bineau (524)]. Les dissolutions de chlorure, sulfate et nitrate de potassium dissolvent aussi à froid le carbonate de magnésium (Longchamp) (526); mais, à chaud, il se produit une précipitation partielle. D'après Karsten (527-484-479), les solutions de chlorure de calcium, chlorure de baryum, sulfate de zinc dissolvent, en petite quantité, l'hydrocarbonate de magnésie.

Les acides, même étendus, le dissolvent avec la plus grande facilité.

L'hydrocarbonate de magnésie est employé en médecine comme purgatif léger ou laxatif et comme dentrifice.

1860; Polyt. Notizbl. 81-1860. — (519) PATTINSON. Polyt. J. Dingler **209**-467-1873. — (520) HOFFMANN. Report by the Juries. London 34-1863. — (521) VON MERKEL. Z. anal. Chem. 213-1867. — (522) LEMOINE. B. Soc. Enc. **20**-363; Chem. Centr. Bl. 588-1873. — (523) KREMERS. An. Ph. Chem. Pogg. **85**-247-1852. — (524) BINEAU. 480. — (525) H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **34**-157-1835. — (526) LONGCHAMP. An. Ch. Ph. **12**-255-1819. — (527) KARSTEN. Phil. Chem. 190-1843. — (528) KITTEL. Pharm. Viertelj. **6**-421; Jahresb. 150-1857. — (531) WALKER.

[MASSOL.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

On l'utilise pour donner du brillant aux métaux et en peinture pour diluer les couleurs.

Tétracarbonate pentamagnésique $4CO^2, 5MgO = 4CO^3Mg + MgO$. — C'est une poudre blanche, grenue, qui se forme lorsqu'on fait bouillir une solution de carbonate neutre de magnésium dans l'eau chargée d'acide carbonique, ou encore en précipitant le sulfate de magnésium par les carbonates alcalins.

Suivant les conditions dans lesquelles s'effectue la réaction, on obtient toute une série d'hydrates à 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 molécules d'eau. [H. Ross ([484]), Jacquelain ([479])].

Kittel ([328]) a signalé un hydrate à $16H^2O$ qui s'est séparé d'une solution de bicarbonate de magnésium abandonnée pendant longtemps à elle-même.

Tétracarbonate hexamagnésique $4CO^2, 6MgO + 6H^2O = 4CO^3Mg, 2MgO + 6H^2O$, obtenu par Rose en faisant agir, à froid, des solutions concentrées de sulfate de magnésium et de carbonate de sodium en quantités équimoléculaires.

Pentacarbonate hexamagnésique $5CO^2, 6MgO + 14H^2O = 5CO^3Mg, MgO + 14H^2O$, obtenu par Jacquelain (*loc. cit.*) en mélangeant des solutions de sulfate de magnésium et de carbonate de sodium à 7 pour 100 de sel anhydre.

Sulfocarbonate de magnésium $CS^3Mg = 132,54$. — Berzelius ([114]) l'a préparé, par double décomposition, entre les solutions de sulfocarbonate de baryum et de sulfate de magnésium.

Il se forme aussi dans l'action de l'oxyde de magnésium sur le sulfure de carbone en présence de l'eau (Walker) ([531]).

J. Taylor ([532-486]) plonge une tige de platine entourée de magnésium moitié dans l'eau, moitié dans le sulfure de carbone : il se dégage un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone, et l'on obtient une solution jaune d'or contenant du sulfocarbonate de magnésium.

La solution a une saveur poivrée; évaporée, elle donne une masse amorphe, jaune citron pâle, que l'eau bouillante décompose en partie avec formation de carbonate de magnésium (Berzelius) (*loc. cit.*).

Combinaison du sulfate de magnésium et du carbonate de magnésium. — Elle se forme lorsque l'on dissout le carbonate récemment précipité dans une dissolution de sulfate de magnésium [Hunt ([486]), Göfsmann ([533])]

Cyanure de magnésium $(CAz)^2Mg = 76,44$. — Schultz ([534]) le prépare en chauffant, au rouge, le ferrocyanure double de potassium et de magnésium, et en traitant le résidu par l'eau.

Chem. N. **30**-28-1874; Jahresb. 235-1874. — ([532]) J. Taylor. Chem. N. **45**-125-1882. — ([533]) Göfsmann. Jahresb. 175-1866; Sill. Am. J. (2)-**42**-217-368-1866. — ([534]) Schultz. Jah-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Chaleur de formation : $C^2 + Az^2 + Mg + eau = C^2Az^2Mg$ diss. $= 54000$ cal.
— — : Mg sol. $+ (CAz)^2$ gaz $+$ eau $= Mg(CAz)^2$ diss. $+ 112000$ cal.
Chaleur de neutralisation : $Mg(OH)^2 + 2HCAz$ diss. $= Mg(CAz)^2$ diss. $+ 2H^2O$ liq. $+ 3000$ cal. (Raoul Varet) (535).

Sulfocyanate de magnésium $(CAzS)^2Mg$, ou *rhodonate de magnésium.* — On le prépare en dissolvant la magnésie dans l'acide sulfocyanhydrique et évaporant la solution sur l'acide sulfurique; il cristallise avec $4H^2O$. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. (Meitzendorff) (536).

Séléniocyanate de magnésium $(CAzSe)^2Mg = 234,64$. — Préparé en dissolvant la magnésie calcinée dans l'acide séléniocyanique, il se présente, par évaporation de ses solutions, sous forme d'une masse gommeuse. [Berzélius (537), Lassaigne (538)].

Siliciures de magnésium. — Wöhler (539) prépare ce composé en chauffant rapidement, dans un creuset de Hesse, 20 gr. de sodium coupé en petits morceaux, 40 gr. de chlorure de magnésium fondu, 55 gr. de fluosilicate de sodium fortement desséché, et 10 gr. de chlorure de sodium fondu. La réaction est très vive; après refroidissement, on obtient une masse d'un gris-noirâtre, fondue, remplie de globules et de lamelles douées d'un éclat métallique et gris de fer foncé. De cette masse, Wöhler a pu isoler une petite quantité de petits octaèdres réguliers, gris de plomb, répondant à la formule MgSi.

D'après Geuther (540), le produit de Wöhler aurait pour formule

$$Si^3Mg^5 = 2SiMg^2 + SiMg.$$

Il prépare le même produit en chauffant un mélange de magnésium et de fluosilicate de sodium.

Phipson (541) et Parkinson (438) ont montré qu'il se forme un ou plusieurs siliciures de magnésium dans la réduction de la silice par ce métal. Gatterman (543) conseille de chauffer la limaille de magnésium avec du sable fin et sec dans la proportion correspondant à l'équation :

$$SiO^2 + 4Mg = SiMg^2 + 2MgO.$$

Winckler (544) a combiné directement le silicium et le magnésium en chauffant un mélange intime des deux corps bien pulvérisés dans un courant d'hydrogène. Il aurait ainsi obtenu $SiMg^2$.

Enfin Vigouroux (545), en chauffant au four électrique un mélange des deux corps simples, a obtenu un culot métallique bleuâtre constitué par du siliciure de magnésium empâté de cristaux de silicium et de siliciure de carbone.

Le siliciure de magnésium décompose l'eau à froid, avec dégagement

resb. 456-1856. — (535) Raoul Varet. C. R. **121**-598-1895; B. Soc. Ch. (3)-**15**-206-1896; Chem. Centr. Bl. **2**-1039-1896. — (536) Meitzendorff. An. Ph. Chem. Pogg. **56**-71-1842. — (537) Berzélius. J. Chem. Ph. Schweig. **31**-60-1821. — (538) Lassaigne. J. Chim. Méd. (2)-**6**-618-1840. — (539) Wöhler. An. Chem. Pharm. Lieb. **107**-113-1858; An. Ch. Ph. (3)-**54**-218-1858. — (540) Geuther. Ber. Chem. Gesell. **23**-2651-1890. — (541) Phipson. Proc. Roy. Soc. **13**-217-1864; Jahresb. 192-1864. — (543) Gattermann. Ber. Chem. Gesell. 186-1889. — (544) Winckler. Ber. Chem. Gesell. **23**-2642-1890; J. Chem. Soc. **581372-1890**. — (545) Vi-

[MASSOL.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

d'hydrogène silicié spontanément inflammable. L'acide chlorhydrique donne lieu à une action très vive, le gaz est mélangé d'hydrogène ; si la densité est 1,19 le produit est spontanément inflammable, tandis que si la densité est 1,12 les gaz produits ne s'enflamment plus. L'inflammabilité à l'air est due à la présence de l'hydrure Si^2H^6 (Moissan et Smiles).

Fluorure de magnésium et de silicium, ou **fluosilicate de magnésium** $MgSiF^6 = MgF^2, SiF^4 = 166,76$. — Masse gommeuse, très soluble dans l'eau (Berzélius) ([114]), que Kessler a obtenue en beaux prismes rhomboïdaux courts surmontés par un rhomboèdre de 127°,48. Ils renferment $6H^2O$ et s'effleurissent légèrement à l'air (Friedel).

Silicates de magnésium. — Il existe un très grand nombre de silicates de magnésium naturels correspondant à l'acide orthosilicique SiO^4H^4, à son premier anhydride SiO^3H^2, ou à des acides siliciques condensés ; il existe également des silicates acides et des silicates basiques. Dans un très grand nombre de cas, le magnésium est remplacé en partie par de la chaux, du protoxyde de fer, etc.; dans quelques silicates, on trouve du fluor et du chlore dont le rôle est peu connu.

Les silicates magnésiens ont été reproduits artificiellement par l'action de la magnésie sur la silice à une température élevée (Ebelmen) ([547]). On prépare aussi un silicate magnésien, par voie humide, en précipitant un sel soluble de magnésium par du silicate de potassium ; c'est un produit gélatineux qui renferme $(SiO^3)^3MgH^4$ (Heldt) ([548]) après dessiccation à 100°.

Dans les laboratoires, on peut préparer le silicate de magnésium en précipitant le sulfate de magnésium par une solution de silicate de sodium. L'on obtient un précipité gélatineux, volumineux, qui, après dessiccation, se transforme en une poudre blanche, assez dense et opaline. Ce silicate ne se décompose pas à l'air et l'acide carbonique est sans action sur lui. Il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique ; après dessiccation à 100°, il correspond à la formule $(SiO^3)^3MgH^4$.

Les principaux silicates de magnésium naturels sont les suivants :

Péridot, ou **olivine**, **orthosilicate de magnésium anhydre** SiO^4Mg^2, que l'on trouve en cristaux rhombiques (angle 119°15'), ou en masses compactes ou grenues dans les basaltes, les dolérites, les laves. D = 6 à 7, Dur. = 5,1 à 5,5.

La magnésie est remplacée, en quantité plus ou moins considérable, par le fer et les cristaux sont d'un vert bouteille plus ou moins brunâtre. Dans la *fayalite*, le remplacement est total.

Ebelmen ([547]) l'a reproduit en fondant, au four à porcelaine, un mélange de silice, d'oxyde de magnésium et d'acide borique ; ou encore en fondant la silice et la magnésie avec de la potasse caustique.

GOUROUX. An. Ch. Ph. (7)-**12**-1-1897. — ([547]) EBELMEN. An. Ch. Ph. (3)-**33**-54-1851 ; An. Chem. Pharm. Lieb. **80**-211-1851 ; Jahresb. 13-1851. — ([548]) HELDT. J. prakt. Chem. **94**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Hautefeuille ([549]) l'a obtenu en fondant la silice et la magnésie dans du chlorure de magnésium, et Meunier ([550]) en faisant agir la vapeur d'eau et le chlorure de magnésium sur la silice chauffée au rouge.

Enstatite SiO^3Mg. — Sel neutre du premier anhydride silicique. Masses fibreuses ou lamelleuses, facilement clivables, renfermant du fer (moins de 10 pour 100), de l'alumine, du manganèse et de la chaux. $D = 3{,}19$, Dur. $= 5{,}5$. Ebelmen (*loc. cit.*) l'a reproduit en même temps que l'olivine; Hautefeuille ([549]) l'a obtenu en prismes rhombiques incolores en chauffant fortement la silice avec du chlorure de magnésium; et Meunier ([550]) en faisant agir le chlorure de silicium et la vapeur d'eau sur la magnésie portée au rouge.

On connaît deux hydrates : la picrosmine $SiO^3Mg, 1/2H^2O$ et la picrophillite.

Talc. — C'est un silicate acide : $(SiO^3)^4Mg^3H^2$. Il est facilement rayé à l'ongle : Dur. $= 1$, $D = 2{,}5$ à $2{,}8$. Fragments doux et onctueux au toucher, translucides ou transparents, d'un éclat nacré. De couleur très variable : blanc, verdâtre, vert, brun, gris, rosé, etc., il renferme du fer et de l'alumine.

Il sert pour polir le verre et les métaux, graisser les machines, faire glisser les chaussures et les gants, pour dessiner sur verre, préparer des fards et des crayons dits pastels, etc.

Stéatite, talc compact, ou **craie de Briançon.** — Elle sert aux mêmes usages que le talc; coupée en morceaux, elle est utilisée par les tailleurs pour tracer des lignes sur le drap.

Magnésite, ou **écume de mer.** — $(SiO^3)^3Mg^2H^2 + 2$ à $4H^2O$. On la trouve en masses amorphes, compactes, d'un blanc mat, parfois jaunâtre ou rosé. Dur. $= 2$ à $2{,}5$.

Employée par les tourneurs, elle sert à faire des têtes de pipes, des brûleurs de becs de gaz, des tubes pour conduites d'eau, etc. [Muspratt ([551]), Hager ([552])].

Serpentines. — On donne ce nom à un groupe de silicates de magnésium basiques et hydratés dans lesquels la magnésie est ordinairement remplacée en partie par de l'oxyde ferreux. Rammelsberg ([553]) leur attribue la formule $2SiO^3Mg, MgO + 2$ ou $3H^2O$. La couleur dominante est le vert (due au fer) variant du jaune verdâtre au vert jaunâtre. Dans le Tyrol, dans les Vosges, dans le Var, en Suède, en Saxe, en Cornouailles, au Canada et aux États-Unis, on trouve la serpentine en grandes masses, que l'on exploite comme pierre de construction ou d'ornement. Récemment extraite elle est facile à scier, tailler et tourner, puis elle devient très dure à l'air. On en fait des mortiers, des encriers et aussi des vases

157-1865. — ([549]) Hautefeuille. An. Ch. Ph. (4)-4-167-175-1865. — ([550]) Meunier. C. R. 93-757-1881. — ([551]) Muspratt. 315. — ([552]) Hager. Industrie blätter 31-1867. — ([553]) Rammelsberg. Handb. Kryst. Phys. Chem. 1881. — ([554]) L. de Koninck. An. Soc. Géol. Belg.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

culinaires qui supportent le feu et acquièrent plus de dureté par la cuisson.

L. de Koninck ([554]) a signalé la formation d'un silicate basique analogue $2SiO^3Mg, MgO + 6H^2O$ dans l'action du chlorure de magnésium ammoniacal sur le verre.

Fluorure de magnésium et de titane, ou **fluotitanate de magnésium** $MgTiF^6 + 6H^2O$. — On l'obtient par la combinaison du fluorure de titane avec le fluorure de magnésium. Il est très soluble dans l'eau froide ; la solution se trouble par l'ébullition. Abandonnée à l'évaporation spontanée, elle donne de longues aiguilles (Berzélius) ([555]) ou des prismes hexagonaux terminés par un rhomboèdre de 128° renfermant H^2O (Marignac) ([556]). Fortement chauffé, il se décompose en fluor, acide fluorhydrique, fluorure de magnésium, titane et acide titanique.

Titanates de magnésium. — $TiO^3Mg = 120,46$. — Hautefeuille ([549]) a obtenu ce sel en chauffant au rouge vif, dans un creuset de platine, un mélange d'anhydride titanique 1 p., de chlorure de magnésium 10 p., et de chlorure d'ammonium en excès. La masse fondue est lavée avec un acide faible, et il reste un sable cristallin de titanate de magnésium en tables hexagonales ou rhomboïdales, transparentes, probablement orthorhombiques. $D = 3,9$.

— $TiO^4Mg^2 = 160,82$. — La calcination d'un mélange d'oxyde et de chlorure de magnésium avec l'acide titanique donne ce sel sous forme de beaux octaèdres, plus durs que le verre. $D = 3,52$.

L'acide azotique décompose le titanate de magnésium après une longue ébullition (Hautefeuille).

Borotitanate de magnésium. — On trouve, dans la nature, un minéral désigné sous le nom de *Warwickite*, qui renferme TiO^2 : 31,5 ; MgO : 43,5 ; FeO : 8,1 ; Bo^2O^3 : 14,99. Il est en petits prismes d'un brun châtain fragiles passant au noir. Sa poussière est noir bleu. [Smith et Brush ([558]), Hünt ([559])].

Fluorure de zirconium et de magnésium $F^2Mg, F^4Zr = 229,06$. — Ce sel double se forme lorsqu'on traite la magnésie par une solution acide de fluorure de zirconium (Marignac) ([560]). Il est en tablettes monocliniques, brillantes, hexagonales, renfermant $5H^2O$. Il se décompose par la chaleur et laisse un résidu de zircone et de magnésie. L'acide chlorhydrique dilué enlève seulement une partie du magnésium (Marignac).

Zirconate de magnésium $ZrO^3Mg = 165,06$. — On l'obtient en chauffant longtemps, au rouge blanc, un mélange de silice, de terre de zircone et de chlorure de magnésium en excès, dans un creuset de platine dont le fond est recouvert de chlorhydrate d'ammoniaque ; on

22-67-1895 ; Z. Kryst. **28**-414 ; Chem. Centr. Bl. **1**-1105-1897. — ([555]) Berzélius. An. Ch. Ph. **27**-59-1824. — ([556]) Marignac. An. Min. (5)-**15**-256-1859. — ([558]) Schmith et Brush. Sill. Am. J. (2)-**16**-295-1855. — ([559]) Hünt. Sill. Am. J. (2)-**11**-352-1851. — ([560]) Marignac. An. Ch.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

lave la masse obtenue à l'acide chlorhydrique faible. Il reste une poudre cristalline, formée d'un mélange d'octaèdres (périclase) et de cristaux prismatiques (zirconate de magnésium) (Iliortdahl) ([561-556]).

Alliage de magnésium et d'étain. — Parkinson ([456]) a préparé un alliage, à 10 pour 100 de magnésium, en chauffant les deux corps au rouge dans un courant d'hydrogène, ou mieux, en fondant 450 gr. d'étain avec 50 gr. de magnésium sous un mélange de 2 p. de chlorure de sodium et 1 p. de spath fluor.

La combinaison s'effectue au rouge, et l'on obtient un produit gris d'acier, brillant, fragile, plus dur que l'étain, qui décompose l'eau lentement. D = 5,2.

Fluostannate de magnésium $MgSnFl^6 + 6H^2O$. — Il a été obtenu par la combinaison du fluorure d'étain et du fluorure de magnésium. Il est en prismes hexagonaux, raccourcis, terminés par un rhomboèdre de 127° (Marignac) ([556]).

Bromure d'étain et de magnésium $MgSnBr^6 + 10H^2O$. — Leteur ([562]) dissout du bromure de magnésium dans une dissolution concentrée de bromure stannique, et obtient, par refroidissement, de petits cristaux jaune soufre, renfermant $10H^2O$. Ces cristaux appartiennent au système clinorhombique et agissent sur la lumière polarisée. Ils s'effleurissent sur l'acide sulfurique et à l'air sec, sont déliquescents à l'air humide. Ils se décomposent par la chaleur en eau, bibromure d'étain et laissent un résidu de bromure de magnésium.

Sulfate de magnésium et de rubidium $2SO^4Mg, SO^4Rb^2$. — Mallet ([563]) l'a obtenu en fondant ensemble les deux sulfates. Il cristallise en octaèdres munis des faces du dodécaèdre rhomboïdal développées; il en résulte que le cristal ressemble à un prisme tétragonal terminé par une pyramide.

Phosphate de magnésium et de rubidium $PO^4MgRb + 6H^2O$. — C'est un précipité volumineux obtenu par le mélange des solutions de sulfate de magnésium et de phosphate de rubidium, devenant peu à peu cristallin. Il est indécomposable par l'eau bouillante, et soluble dans l'acide chlorhydrique étendu et chaud [Erdmann et Kœthner ([564])].

Carbonate acide de rubidium et de magnésium $(CO^3)^2MgRbH + 4H^2O$. — Ce sel est obtenu en chauffant au bain-marie à 60° dans un courant d'acide carbonique, une solution de bicarbonate de rubidium avec du carbonate de magnésium. Il est rapidement efflorescent [Erdmann et Kœthner ([564])].

Alliage de magnésium et de potassium. — On l'obtient en

Ph. (5)-**60**-280-1860; Jahresb. 134-1860. — ([561]) Iliortdahl. C. R. **61**-215-1865. — ([562]) Leteur. C. R. **113**-540-1891; J. Chem. Soc. **62**-121-1892. — ([563]) Mallet. J. Chem. Soc. **77**-216-1900. — ([564]) Erdmann et Kœthner. An. Chem. Pharm. Lieb. **294**-71-1896; B. Soc. Ch

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

fondant ensemble les deux métaux dans un courant d'hydrogène (Phipson) [565]. Il est malléable et décompose l'eau à la température ordinaire.

Fluorures de magnésium et de potassium. — $MgF^2, KF = 120,51$. — C'est la carnallite fluorée. Duboin [566] l'a obtenue en projetant, par petites portions, de la magnésie calcinée dans du fluorure de potassium fondu. Après refroidissement, il reprend le culot par l'eau, et il reste des prismes quadratiques très aplatis. $D = 2,8$ à $0°$. Ils sont attaqués par les acides chlorhydrique et sulfurique qui chassent complètement l'acide fluorhydrique.

— $MgF^2, 2KF = 178.66$. — En même temps que les cristaux précédents, il se forme une masse transparente, très dure, clivable, correspondant à la formule $MgF^2, 2KF$. $D = 2,7$. Elle est attaquable par les acides (Duboin).

Chlorures de magnésium et de potassium. — $MgCl^2, KCl$. — Il se forme dans les mêmes conditions que le fluorure double (Duboin).

— $MgCl^2, KCl + 6H^2O$. — On le rencontre dans la nature, et il est désigné en minéralogie sous le nom de *carnallite*. Il est particulièrement abondant dans les mines de Stassfurt, où il forme une couche puissante située entre la *kiesérite* ($SO^4Mg + H^2O$) et le *sel gemme*. Il est en masses compactes ou grenues, transparentes et incolores, mais le plus souvent colorées en rouge par de petites quantités de fer oligiste en lamelles microscopiques. Voir Rose [568], Siewert [569], Hammerbach [570], Göbel [571]. D'après Rammelsberg [572], il est cristallisé dans le système hexagonal. On trouve aussi ce chlorure double dans les eaux mères des marais salants (Merlé) [573] et dans diverses eaux salines. Liebig [574], Schröker [575].

On peut le préparer en faisant cristalliser la solution d'un mélange équimoléculaire des deux chlorures (Ladenburg) [201]. Dans ce cas, l'on obtient des octaèdres orthorhombiques, d'aspect hexagonal (Marignac) [577].

La *carnallite*, abandonnée à l'air humide, tombe en déliquescence (Liebig) (*l. cit.*) Elle est très soluble dans l'eau : 100 parties d'eau, à 18°, dissolvent 64,5 parties de sel ; la dissolution s'effectue avec un abaissement de température (Bischof). Cette dissolution, dans l'eau, produit la dissociation des deux sels ; il en est de même avec l'alcool.

La *carnallite* sert à la préparation du chlorure de potassium. Les solutions aqueuses concentrées donnent ce sel cristallisé par évaporation. Les eaux mères renferment du chlorure de magnésium que l'on utilise pour la préparation de la magnésie, de son carbonate et des divers sels. Voir

(5)-**18**-616-1897. — [565] Phipson. 541. — [566] Duboin. C. R. **120**-678-1895 ; Chem. Centr. Bl. **1**-871-1895. — [567] Berthelot et Ilosway. An. Ch. Ph. (5)-**29**-519-1883. — [568] Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **98**-161-1856 ; Jahresb. 884-1856. — [569] Siewert. Z. für Ges. Natur. **19**-160-1857. — [570] Hammerbach. An. Chem. Pharm. Lieb. **176**-82-1875. — [571] Göbel. J. prakt. Chem. **97**-6-1866 ; Jahresb. 942-1865. — [572] Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **94**-508-1855. — [573] Merlé. B. Soc. Ch. (2)-**10**-65-1868 ; Jahresb. 929-1868. — [574] Liebig. Kastners. Archiv. **9**-316-1855. — [575] Schröker. Z. für Ges. Natur. **19**-160 ; Jahresb. 767-1862. — [577] Marignac. An. Min. (5)-**12**-3-1857 ; Jahresb. 150-1857. — [579] Schrader. Z.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Becker, Schrader [579], Mohr [580], Frank [581], Michels, Fuchs [583], Joulin [584], Stromeyer [585-569].

— $MgCl^2, 2KCl$. — Dubois [566] dit que ce sel double prend naissance dans les mêmes conditions que le fluorure double correspondant. A. de Schulten [586-567], qui a essayé de le préparer par voie humide, dit que cette combinaison n'existe pas.

Chaleur de formation : $MgCl^2 + 2KCl = MgCl^2, 2KCl$ fondu + 2600 cal.
— — : $MgCl^2 + 4KCl = MgCl^2, 4KCl + 4100$ cal. Berth. et Ilos. [567].

Il est à remarquer que les mêmes auteurs ont donné, pour la chaleur de formation de $MgCl^2, KCl$, le nombre 3100 qui est supérieur à celui qu'ils ont trouvé pour $MgCl^2, 2KCl$.

Bromures de magnésium et de potassium. — $MgBr^2, KBr + 6H^2O$. — On prépare ce sel double en ajoutant, à une solution de bromure de magnésium, du bromure de potassium finement pulvérisé et essorant rapidement le sel formé; ou encore, en ajoutant à une solution concentrée de bromure de magnésium (12 parties), une solution de 1 partie de bromure de potassium dans le moins possible d'eau bouillie (Feit) [587]. On obtient ainsi des cristaux penniformes souillés de bromure de potassium.

A. de Schulten abandonne, à l'évaporation lente sur l'acide sulfurique, une solution mixte de 30 grammes de BrK et 700 grammes de $Br^2Mg + 6H^2O$; les cristaux sont exprimés sur du papier à filtrer, et séchés sur l'acide sulfurique. Ce sont des prismes orthorhombiques. Ils correspondent à une carnallite bromée.

— $MgBr^2, 2KBr + 6H^2O$. — Löwig [588] dit que cette combinaison s'obtient par l'évaporation d'un mélange des deux sels.

Feit [587], O. Lerch [589], A. de Schulten concluent à la non-existence de cette combinaison.

Iodure de magnésium et de potassium. — A. de Schulten a décrit un iodure double $MgI^2, KI + 6H^2O$, *carnallite iodée*, qu'il prépare en évaporant lentement dans le vide sur l'acide sulfurique un mélange de 8 grammes d'iodure de potassium et 200 grammes de $MgI^2 + 6H^2O$.

Les cristaux, pressés sur du papier filtre et desséchés sur l'acide sulfurique, correspondent à l'hydrate à $6H^2O$. Ce sont des prismes aplatis, très hygroscopiques. D à $15^0 = 2.547$ (O. Lerch) [589].

Oxyde double de magnésium et de potassium. — Grou-

Ver. deutch. Ing. 347-1862. — [580] Mohr. Polyt. J. Dingler **178**-164-1865. — [581] Frank. Jahresb. Technol. 196-1864. — [583] Fuchs. B. Soc. Enc. 146-1865. — [584] Joulin. B. Soc. Ch. (2)-**3**-323-1865; **4**-329-1865; **6**-98-177-355-1866. — [585] Stromeyer. Mitth. Hannov. Gewerb. 186-1866; Z. anorg. Chem. 210-1866. — [586] A. de Schulten. B. Soc. Ch. (3)-**17**-166-169-1897; Chem. Centr. Bl. **1**-537-1897. — [587] Feit. J. prakt. Chem. (2)-**39**-373-1889; J. Chem. Soc. **56**-827-1889. — [588] Löwig. Rep. für Pharm. Büchner **29**-261-1828. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

velle ([590]) avait observé que la magnésie, précipitée par la soude à l'alcool et soigneusement lavée, puis traitée par l'acide sulfurique donnait des cristaux de sulfate de sodium. La potasse lui avait fourni un résultat identique.

Meunier ([591]) a constaté que 100 parties de potasse fondue dissolvent 50 parties de magnésie calcinée. Le produit fondu absorbe l'oxygène de l'air et devient alors capable de dissoudre l'argent, le plomb et divers autres métaux. Exposée à l'air humide, la masse se liquéfie en quelques heures en faisant effervescence et dégageant de l'oxygène ; il semble, par conséquent, se former un peroxyde.

Periodate de magnésium et de potassium $Mg^4I^2O^{11}, 2K^2I^2O^8$. — On l'obtient en précipitant une solution de sulfate de magnésium par une solution de periodate de potassium ;

$$4MgSO^4 + 5K^4I^2O^9 = Mg^4I^2O^{11}, 2K^2I^2O^8 + 4SO^4K^2$$

ou encore, en faisant digérer 2 molécules de periodate dimagnésique $2Mg^2I^2O^9$ avec une molécule de periodate tétra-potassique $K^4I^2O^9$. C'est un produit cristallin qui retient de l'acide periodique libre et du periodate de potassium (Rammelsberg) ([592]).

Sulfure de magnésium et de potassium. — Jaennigen ([593]) a signalé sa formation lorsqu'on chauffe, au rouge, l'hydrate de magnésie avec le carbonate de potassium dans une atmosphère de sulfure de carbone.

Hyposulfite de magnésium et de potassium $(S^2O^3)^2MgK^2 + 6H^2O = MgS^2O^3, K^2S^2O^3 + 6H^2O$. — Ce sel double se forme lorsqu'on évapore un mélange de solutions concentrées de sulfate de magnésium et d'hyposulfite de potassium. Il se sépare d'abord un sulfate double $MgSO^4, KSO^4 + 6H^2O$, et ensuite, par une nouvelle concentration, l'hyposulfite double (Kessler) ([594]). On l'obtient également en évaporant un mélange des solutions des deux hyposulfites (Rammelsberg) ([595]). Il est en gros cristaux hygroscopiques, ne perdant pas d'eau dans le vide, en présence d'acide sulfurique, et fondant à 100° en dégageant du soufre.

Sulfates de magnésium et de potassium. — $(SO^4)^2MgK^2 + 6H^2O$. — On trouve ce sulfate double dans les couches salines de Stassfürt (*schönite*) et dans les produits volcaniques (*picromérite*). Il se dépose des eaux mères des marais salants (Hermann) ([596]). Pour le préparer, on dissout, dans l'eau, 2 parties de sulfate de potassium et une partie de sulfate de magnésium et l'on évapore pour faire cristalliser (Berzélius) ([414]), ou bien, on dissout les sels en proportions moléculaires [Hermann (*loc. cit.*), Schröder ([598]), Schwartz ([599])]. Il prend également

([589]) O. Lerch. J. prakt. Chem. (2)-**28**-338-1883; J. Chem. Soc. **46**-262-1884. — ([590]) Grouvelle. An. Ch. Ph. **17**-354-1821. — ([591]) St. Meunier. C. R. **60**-1254-1865; Jahresb. 165-1865. — ([592]) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **134**-503-1868; Jahresb. 162-1868. — ([593]) Jaennigen. Chem. Centr. Bl. **2**-205-1895. — ([594]) Kessler. An. Ph. Chem. Pogg. **74**-282-1848; Jahresb. 368-1847-48. — ([595]) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **56**-304-1842; **94**-512-1855; Jahresb. 544-1855. — ([596]) Hermann. Ar. Apot. **28**-257. — ([598]) Schröder. Ber. Chem. Gesell. **7**-1117-1874. — ([599]) Schwartz. Polyt. J. Dingler **198**-159-1870. — ([601]) Murmann et Rotter.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

naissance lorsqu'on traite la kiesérite ($MgSO^4 + H^2O$) par le chlorure de potassium, ou encore la kaïnite ($SO^4Mg, SO^4K^2, MgCl^2 + 6H^2O$) par l'eau.

Chaleur de formation : $SO^4Mg + SO^4K^2 = SO^4Mg, SO^4K^2 + 9700$ cal.

Il cristallise en prismes monocliniques, transparents [Rammelsberg (555), Murmann et Rotter (601), Brooke (602) Sénarmont (603), Topsoë et Christiansen (604)] qui renferment 6 molécules d'eau. A 100°, il perd $4H^2O$ et se déshydrate complètement à 132° (Miedgens, Graham). Au rouge, dans un courant d'hydrogène, il se décompose et donne de l'eau, de l'hydrogène sulfuré, du soufre, de la magnésie et du sulfure de potassium (Schümann) (605). Le sel anhydre se dissout dans l'eau en dégageant + 10600^{cal} et le sel hydraté à $6H^2O$ en absorbant — 10024^{cal} (Thomsen) (606). Solubilité : 100 p. d'eau à 20° dissolvant 25 p. de sel anhydre [Töbler, table des solubilités (607)]. D'après Mulder (608), 100 p. d'eau à 16°,5 dissolvent 22,7 p. de sel anhydre. Une quantité d'eau insuffisante laisse du sulfate de potassium indissous; la dissolution donne, par évaporation, le sel double *primitif*, puis des sels doubles plus riches en magnésie (Schwartz) (609). Densité du sel à 5°,9 = 2,055 (Joule et Playfair) (609 *a*). D à 0° = 1,995 (Schiff) (609). La densité du sel fondu, puis solidifié, est 2,74 (Schröder) (*loc. cit.*).

Densité de la solution à 15° (Schiff, tableau) (609).

Solution à 10 pour 100 = 1,0668;
— à 20 pour 100 = 1,1388.

Usages. — La *schönite*, extraite à Stassfürt, sert à la préparation du sulfate de potassium, de l'alun de potassium; elle est aussi employée comme engrais [Grüneber (509), Pfeiffer (611)]. Pour sa constitution voir Reichardt (612), Erlenmeyer (613).

— $2MgSO^4, K^2SO^4$. — Mallet (614) a préparé ce sel en fondant les 2 sulfates en proportions convenables. Il est cristallisé en octaèdres dont l'angle est fréquemment remplacé par les faces du dodécaèdre rhomboïdal. Pulvérisé et exposé à l'air humide, il absorbe 13 molécules d'eau; l'auteur considère ce produit comme un mélange de une molécule de *picromérite* et une molécule d'*epsomite*.

Sulfate de magnésium et chlorure de potassium $MgSO^4, KCl + 3H^2O$ (Tschermack) (615). — Ce sel double se trouve en grandes quantités dans les couches salines de Stassfürt où on le désigne sous le

Sitz. Acad. Wien. **34**-142. — (602) Brooke. Annals of Philosophy **22**-41-1845. — (603) Sénarmont. An. Ch. Ph. (3)-**33**-421-1851. — (604) Topsoë et Christiansen. Viedensk. Selsk. Skr. (5)-**9**-735. — (605) Schümann. An. Chem. Pharm. Lieb. **187**-306-1877. — (606) Thomsen. J. prakt. Chem. (2)-**18**-1-1878. — (607) Töbler. An. Chem. Pharm. Lieb. **95**-193-1855. — (608) Mulder. Scheikund. Verh. Rotterdam 227-1864. — (609) Schiff. An. Chem. Pharm. Lieb. **122**-90-1859; **113**-183-1860. — (609 *a*) Joule et Playfair. J. Chem. Soc. 1-1849. — (611) Pfeiffer. Handb. der Kaliindustrie 1887. — (612) Reichardt. N. Jahrb. Min. 602-1865; **127**-46-1866; Jahresb. 900-1865. — (615) Erlenmeyer. Ber. Chem. Gesell. **2**-289-1869; Jahresb. 19-1869. — (614) Mallet. J. Chem. Soc. **77**-216-1900. — (615) Tschermack. Sitz. Akad. Wien. (1)-

[MASSOL.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

nom de *kaïnite*. Il se forme aussi par la cristallisation d'un mélange des dissolutions des deux sels (Karsten) ([616]).

Frank ([617]) a donné à la kaïnite la formule $SO^4Mg, MgCl^2, SO^4K^2 + 6H^2O$, mais, d'après Erlenmeyer (*loc. cit.*), la manière dont le sel se comporte indique plutôt que la formule de Tschermack est la vraie. Voir aussi Schwartz ([618]), v. Hauer ([619]), Jacot ([620]) (gisement à Kalutz en Silicie), Rammelsberg ([620 a]).

La *kaïnite* est en masses compactes à cassure grenue, rarement incolores : on y trouve des cristaux transparents, jaunâtres ou verdâtres [Tschermack, Groth ([621])].

D = 2,131 à 2,154 [Zincken ([622]), Reichard ([625])]. Elle est complètement soluble dans l'eau; à 18°, 100 p. d'eau en dissolvent 79,26 p. (Krause) ([624]). L'air humide, l'eau et l'alcool la décomposent en sulfate double de potassium et de magnésium et chlorure de magnésium. Elle est insoluble dans un mélange d'alcool et d'éther à parties égales (Lehmann) ([625-626]).

Emplois. — On l'utilise, comme engrais, dans la culture de la betterave à sucre; elle sert aussi à préparer le sulfate de potassium et elle est préférable à beaucoup d'autres produits qui renferment du chlorure de sodium, dont il est difficile de se débarrasser (Pfeiffer) ([611]).

Nitrite de potassium et de magnésium $Mg(AzO^2)^2, 2KAzO^2 + H^2O$. — Sel double préparé par Lang ([626-616]) en évaporant un mélange des solutions des deux sels simples. Il est en cristaux déliquescents.

Orthophosphate de magnésium et de potassium PO^4MgK. — On l'obtient à l'état anhydre en chauffant, au rouge, le pyrophosphate de magnésium avec le carbonate de potassium (H. Rose) ([627]), ou bien, en dissolvant la magnésie anhydre dans l'orthophosphate ou le pyrophosphate de potassium fondu (Ouvrard) ([628]).

Le sel hydraté se prépare en dissolvant de la magnésie dans du phosphate monopotassique jusqu'à neutralisation; après quelques jours, le sel cristallise en aiguilles rhomboïdales aplaties renfermant $6H^2O$. Il perd $5H^2O$ à 110° et se déshydrate complètement par la calcination. Il est décomposé par l'eau (Schröcker et Violet) ([629]). Metz ([630]) l'a obtenu en ajoutant, à de la bière, du carbonate de potassium, il était cristallisé avec $9H^2O$. Voir aussi Chevron et Droixhe ([631]).

63-511-1871; Jahresb. 1183-1871. — ([616]) Karsten. Phil. d. chem. Berlin. **107**-171-1845. — ([617]) Frank. Ber. Chem. Gesell. **1**-128-1868; Jahresb. 1019-1868. — ([618]) Schwartz. Polyt. J. Dingler **219**-345-1876; Chem. Centr. Bl. 252-1876. — ([619]) von Hauer. Z. anal. Chem. 211-1870; Jahresb. 1331-1870. — ([620]) Jacot. C. R. **73**-995-1871; Chem. Centr. Bl. 710-1871. — ([620 a]) Rammelsberg. Ar. der Pharm. (2)-**127**-58-1866; Jahresb. 951-1866. — ([621]) Groth. An. Ph. Chem. Pogg. **137**-442-1869; Jahresb. 1240-1869. — ([622]) Zincken. Jahrb. Min. **310**-602-859-1865; Jahresb. 899-1865. — ([623]) Reichard. Ar. der Pharm. (2)-**127**-41-1866. — ([624]) Krause. Ar. der Pharm. (3)-**6**-526-1875. — ([625]) Lehmann. Henneberg's landwirth J. B.416-1867. — ([626]) Lang. Rép. chimie pure **5**-77; Jahresb. 99-1862; J. prakt. Chem. **86**-295-1862. 616. — ([627]) H. Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **77**-295-1849; Jahresb. 232-1849. — ([628]) Ouvrard. C. R. **106**-1729-1888; An. Ch. Ph. (6)-**16**-511-1889. — ([629]) Schröcker et Violet. An. Chem. Pharm. Lieb. **140**-229-1866; Jahresb. 178-1866. — ([630]) Metz. Bayr. Bierbrauer 4-1872; Chem. Centr. Bl. 558-1872. — ([631]) Kikerin.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Métaphosphate de magnésium et de potassium $(PO^3)^5MgK$. — Ouvrard (*loc. cit.*) l'a obtenu, à l'état anhydre, en dissolvant la magnésie dans le métaphosphate de potassium fondu et refroidissant lentement. Il est en prismes clinorhombiques assez volumineux. $D = 2,4$ à 20°.

Orthoarséniate de magnésium et de potassium AsO^4MgK. — Il se forme lorsqu'on ajoute une solution de une molécule d'arséniate tripotassique à du sulfate de magnésium (Kikerin) [631], ou encore, lorsqu'on fond le pyroarséniate de magnésium avec le carbonate de potassium (H. Rose) [632], ou enfin en dissolvant, à haute température, et jusqu'à saturation, de la magnésie dans du méta-arséniate de potassium fondu (Lefèvre) [633].

Il cristallise en prismes renfermant $6H^2O$, qu'il perd à 110°. Il est très facilement soluble dans les acides.

Arséniate acide de magnésium et de potassium $(AsO^4)^2Mg^2KH$. — On ajoute une solution de une molécule d'arséniate tripotassique et une molécule d'arséniate dipotassique à 2 molécules de sulfate de magnésium; il se forme un précipité cristallin renfermant 15 molécules d'eau (Kikerin) [631]. Il est en prismes monocliniques, isomorphes avec le phosphate double (Haushöffer) [635]. Il se sépare en cristaux à $5H^2O$ d'un mélange de solutions d'arséniate monopotassique, de sulfate de magnésium et de bicarbonate de potassium. Chevron et Droixhe [634] décrivent 2 sels doubles plus complexes.

Arséniate trimagnésique et monopotassique $(AsO^4)^5Mg^3KH^2, 5H^2O$. — Précipité cristallin qui se sépare d'un mélange de solutions concentrées, renfermant 16gr,4 de sulfate de magnésium crist., 20 gr. de bicarbonate de potassium et 12 gr. d'arséniate monopotassique (Chevron et Droixhe) (*loc. cit.*).

Pyrohexa-arséniate de magnésium et de potassium $As^6O^{21}Mg^4K^4$. — On dissout la magnésie, ou mieux, le carbonate dans le méta-arséniate de potassium en fusion. Il est en prismes incolores, ne s'altérant pas dans l'eau bouillante, solubles dans les acides (Lefèvre) (*loc. cit.*).

Carbonate neutre de magnésium et de potassium $(CO^3)^3MgK^2 + 4H^2O$. — Deville [636] l'a obtenu en ajoutant un excès de sesquicarbonate de potassium à une solution froide d'un sel de magnésium. Il prend aussi naissance lorsqu'on fait digérer, à 70°, de la magnésie blanche avec du bicarbonate de potassium.

Il est en prismes rhomboédriques. L'eau le décompose facilement. [Bonsdorf [657], H. Rose [638]].

Inaug. Dissert. Erlangen 1883. — [632] H. Rose. An. Ch. Chem. Pogg. **77**-288-1849. — [633] Lefèvre. C. R. **110**-405-1890; An. Ch. Ph. (6)-**27**-27-1892; J. Chem. Soc. **58**-562-1890. — [634] Chevron et Droixhe. 445. — [635] Haushöffer. Z. Kryst. **7**-262-1882. — [636] Deville. An. Ch. Ph. (3)-**33**-86-1851; An. Chem. Pharm. Lieb. **80**-247-1851; Jahresb. 509-1851. — [637] Bonsdorf. An. Ch. Ph. **20**-12-1822; An. Ph. Chem. Pogg. **18**-126-1830. — [638] H. Rose.

[MASSOL.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Carbonate acide de magnésium et de potassium $(CO^3)^2MgKH + 4H^2O$. — Il prend naissance lorsqu'on mélange une solution froide d'un sel de magnésium avec un excès de bicarbonate de potassium (Berzélius) [639]. Après quelques jours, il se dépose des cristaux volumineux décomposables par l'eau, en bicarbonate de potassium et carbonate neutre de magnésium. A 100° ils perdent leur eau de cristallisation sans changer de forme, et deviennent opaques et blanc laiteux. A une température plus élevée, ils perdent de l'acide carbonique, et se décomposent, au rouge, en magnésie et carbonate neutre de potassium. Cristaux tricliniques (Marignac) [640-566].

Silicate de magnésium et de potassium $MgO, K^2O, 3SiO^2$. — Duboin[566] l'a obtenu en dissolvant, dans le fluorure de potassium fondu, 4 p. de silice et 1 p. de magnésie calcinée. La dissolution demande un certain temps; on laisse refroidir. On fond ensuite le culot avec du chlorure de potassium, ce qui donne un liquide limpide que l'on maintient 5 jours au rouge, puis on laisse refroidir lentement. Il se forme plusieurs produits, parmi lesquels des cristaux appartenant au système hexagonal, très lourds ($D_0 = 2,55$), faiblement attaqués par les acides, correspondant à la formule indiquée.

Fluosilicates de magnésium et de potassium. — Dans l'expérience ci-dessus, Duboin (*loc. cit.*) a obtenu, en outre, 2 composés renfermant du fluor, auxquels il a attribué les formules suivantes :

$$2MgFl^2, SiO^2 + 4(K^2O, MgO, 3SiO^2)$$

et $$4KFl, SiO^2 + 3MgO, 2K^2O, 10SiO^2.$$

Chlorure de magnésium ammoniacal $MgCl^2, 4AzH^3$. — Il prend naissance lorsque l'on chauffe le chlorure de magnésium dans une atmosphère d'AzH^3 à environ 1000° et que l'on condense les vapeurs formées. C'est une masse blanche et spongieuse (Clark) [641]. Isambert [642-577] mentionne la combinaison $MgCl^2, 6AzH^3$ analogue à $CaCl^2, 6AzH^3$.

Chlorure d'ammonium et de magnésium $MgCl^2, AzH^4Cl + 6H^2O$. — Marignac [577] l'a obtenu en mélangeant les solutions concentrées des deux chlorures; il se sépare en petits cristaux rhomboïdaux, peu solubles dans l'eau (1 p. de sel dans 6 p. d'eau). Il se forme, également, lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution aqueuse de chlorure de magnésium, une partie seulement de la magnésie est précipitée et le sel double reste en dissolution [Pribram [645], Hantz, Fourcroy, Löven, Pfaff], ou encore, lorsqu'on ajoute de la magnésie à une solution de chlorure d'ammonium; il y a, dans ce cas, mise en liberté d'une partie de l'ammoniaque (Hauer) [644-580].

Le chlorure d'ammonium et de magnésium est incolore, transparent;

An. Ph. Chem. Pogg. **84**-461-1851. — [639] Berlélius. An. Ch. Ph. **14**-370-1820. — [640] Marignac. An. Min. (5)-**12**-59-1857; Jahresb. 150-1857. — [641] Clark. An. Chem. Pharm Lieb. **78**-369-1851; Jahresb. 339-1851. — [642] Isambert. C. R. **66**-1259-1868; Jahresb. 182-1868. — [645] Pribram. Pharm. Viertelj. **15**-494-1866. — [644] von Hauer. J. prakt. Chem. **63**-455-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

il cristallise en cubes (Hauer), en prismes rhombiques (Hantz), en colonnes (Marignac).

Sa saveur est amère (Fourcroy). Il est très facilement soluble dans l'eau et tombe en déliquescence à l'air. Chauffé, il perd de l'eau et du chlorure d'ammonium. D = 1,456 (Bödeker).

Par analogie, A. de Schulten [586] l'appelle carnallite ammonique. Il l'a obtenu en évaporant une solution mixte de 56 gr. $MgSO^4 + 7H^2O$, 50 gr $(AzH^4)^2SO^4$ et 500 gr. $MgCl^2 + 6H^2O$. Dans ces conditions, le chlorosulfate (kaïnite) ne prend pas naissance.

Bromures d'ammonium et de magnésium $AzH^4Br, MgBr^2 + 6H^2O$, *ou carnallite bromée.* — Préparé par A. de Schultzen (*loc. cit.*) en évaporant sur l'acide sulfurique une solution renfermant 30 gr. de bromure d'ammonium et 250 gr. de $MgBr^2 + 6H^2O$. Il est en prismes ortho-rhombiques. D = 1,989 à 15°.

Iodures de magnésium et d'ammonium $AzH^4I, MgI^2 + 6H^2O$, ou *carnallite iodée.* — Obtenue par A. de Schulten [615-589-592-594-595-291], en évaporant dans le vide, sur l'acide sulfurique, une solution renfermant 15 grammes d'iodure d'ammonium et 125 grammes de $MgI^2 + 6H^2O$. Il est en prismes aplatis, très hygroscopiques. D = 2,346 à 15°. (O. Lerch) [589].

Périodate d'ammonium et de magnésium $IO^6Mg, AzH^4 + 5H^2O$. — On l'obtient en précipitant une solution de périodate dimagnésique par l'ammoniaque (Rammelsberg) [592].

Hyposulfites de magnésium et d'ammonium $MgS^2O^5, (AzH^4)^2S^2O^5 + 6H^2O$. — Il se forme, par double réaction, entre l'hyposulfite de strontium et le sulfate ammoniaco-magnésien. La solution filtrée est refroidie au-dessous de 0°; il se dépose des cristaux déliquescents. [Kessler [594], Rammelsberg [595]].

Sulfites de magnésium et d'ammonium *a*). $SO^3Mg, (AzH^4)^2SO^3 + 12H^2O$. — Obtenu par Ladenburg [291], en dissolvant, à froid, la magnésie dans le sulfite d'ammonium.

b). $3SO^3Mg, (AzH^4)^2SO^3 + 18H^2O$. — Il se forme lorsqu'on évapore le mélange des deux sels [Berzélius [114], Rammelsberg (*loc. cit.*)], ou une dissolution de magnésie dans un excès de sulfite d'ammonium (Fourcroy et Vauquelin) [646-282-287]; ou encore, en neutralisant, par l'ammoniaque, une solution de sulfate de magnésium dans de l'eau saturée d'acide sulfurique (Hartog) [282]. Il est en cristaux transparents, peu solubles dans l'eau d'après Marignac [287]; en prismes rhomboïdaux obliques et non en prismes obliques dissymétriques, comme l'indique Rammelsberg [555].

Sulfate de magnésium et d'ammonium $(SO^4)^2Mg(AzH^4)^2$

1854; Jahresb. 326-1854. — [615] A. DE SCHULTEN. B. Soc. Ch. (3)-23-158-1900. — [646] FOUR-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

$+ 6H^2O$. — Signalé dans les fumerolles de Toscane, il a reçu le nom de cerbolite [Popp ([648]), Schmidt ([649]), Becchi ([650–597–600])].

On le prépare artificiellement en faisant cristalliser un mélange des solutions concentrées des deux sels (Berzelius) ([114]). Il est en gros prismes monocliniques, ou en tablettes transparentes isomorphes avec le sel double de potassium [Rammelsberg ([555]), Brooke ([651])]. Ces cristaux renferment 6 molécules d'eau; chauffés, ils fondent dans leur eau de cristallisation et se déshydratent entièrement à 132° (Graham); chauffés plus fortement, ils se décomposent (Reineck) ([652–609–604–601–607–608]). Leur densité est 1,68 (Schiff) ([609]), 1,717 (Joule et Playfair) ([609a]), 1,720 (Topsöe) ([604]), 1,721 (Thomson).

Ce sel double est moins soluble que les sels simples qui le composent (Schiff) (*loc. cit.*). 100 parties d'eau dissolvent 9 parties de sel anhydre à 0° :

Chaleur de dissolution : SO^4Mg, $SO^4(NH^4)^2$, $6H^2O$ + eau = — 9700 cal. [Murmann et Rötter ([601]), Töbler ([607]), Mulder ([608])].

Séléniates de magnésium et d'ammonium SeO^4Mg, $SeO^4(AzH^4)^2 + 6H^2O$. — Il est analogue au sulfate double. Il cristallise facilement en gros prismes ou en tables appartenant au système monoclinique (Thopsoë et Christiansen) ([604]). Très soluble dans l'eau (Topsoë) ([655]). Il ne peut se déshydrater sans décomposition (V. Hauer) ([654]).

Tellurite de magnésium et d'ammonium. — Il se forme un précipité blanc amorphe, lorsqu'on ajoute, aux solutions aqueuses de tellurites alcalins, un sel magnésien et de l'ammoniaque (Hilger) ([655–571]).

Azotate de magnésium et d'ammonium. — Décrit par Berzélius ([114]), qui l'obtint en faisant cristalliser la dissolution d'un mélange des deux sels. Il est en fines aiguilles, solubles dans 11 parties d'eau froide, et décomposable par la chaleur. Si l'on chauffe brusquement ce sel, il se produit une incandescence (Graham) ([656–395]).

Phosphite de magnésium et d'ammonium $5PO^3HMg$, $PO^3H(AzH^4)^2 + 16H^2O = (PO^3H)^4Mg^5(AzH^4)^2 + 16H^2O$. — Ce sel prend naissance lorsqu'on mélange les solutions des deux phosphites (Berzelius) ([114]) ou lorsqu'on traite une solution aqueuse de trichlorure de phosphore par un sel de magnésium et de l'ammoniaque. Il est très peu soluble dans l'eau. Il se précipite, à l'état cristallin, lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à la solution aqueuse de phosphite de magnésium. Ces cristaux renferment $16H^2O$; à 230°, ils perdent 45,7 pour 100 d'eau et de l'ammoniaque. A une plus haute température, il se dégage de l'hydrogène, de la vapeur de phosphore, et il reste un mélange de pyro et de

croy et Vauquelin. An. Crell. **2**-415-1800. — ([648]) Popp. An. Chem. Pharm. Lieb. Supp. **8**-1-1872. — ([649]) Schmidt. An. Chem. Pharm. Lieb. **98**-273-1856. — ([650]) Becchi. C. R. **58**-583-1864; Jahresb 857-1864. — ([651]) Brooke. Annals of phylosophy **23**-117-1845. — ([652]) Reineck. Polyt. J. Dingler **202**- 271-1871. — ([653]) Topsoë. Selens. Salte. Copenhague 38-1870. — ([654]) von Hauer. Wien. Akad. Ber. **39**-837; Jahresb. 77-1860. — ([655]) Hilger. Z. anal. Chem. **13**-132-1874. — ([656]) Graham. An. Chem. Pharm. Lieb. **29**-18-1839. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

métaphosphate de magnésium, et d'une quantité notable de phosphite de magnésium (Rammelsberg) (395).

Phosphates de magnésium et d'ammonium — *a*) $PO^4Mg, AzH^4 + 6H^2O$. — **phosphate ammoniaco-magnésien.**

Chaleur de formation : $P + O + Mg + Az + H^4$ = sel crist. + 449 400 cal.
— — : $PO^4H^3 + MgO$ hydraté + AzH^3 diss. = sel crist. + $2H^2O$ + 41 900 cal (Berthelot) (657).

Struvite [Naumann-Zirkel (658), Wurtz (659)]. On l'a trouvé dans plusieurs variétés de guano (baie de Saldanha, Afrique); (De la Provostaye) (660) D. = 1,66 à 1,75. Dur. 1,5 à 2. (Naumann), ainsi que dans plusieurs calculs urinaires et dans des concrétions de l'intestin (Ludwig) (661-371-412). Il se dépose à l'état cristallisé dans les urines alcalines.

Ce sel a été découvert par Fourcroy, qui l'obtint en ajoutant du phosphate d'ammonium et de l'ammoniaque, ou du phosphate de sodium, un sel ammoniacal et de l'ammoniaque à une solution de sel magnésien [Berzelius (414), Graham (412), Riffault (662)]. La précipitation n'est complète que si l'on ajoute un excès de phosphate alcalin et un excès d'ammoniaque [Berzelius (663), Behrens (664), Lesieur (665)]. L'agitation facilite la précipitation qui n'est complète qu'après quelques heures si la solution est étendue. Il sert au dosage de l'acide phosphorique et de la magnésie.

C'est une poudre cristalline, facile à caractériser au microscope, formée de petits prismes quadrangulaires, pointés, transparents. En milieu neutre, ou légèrement acide, les cristaux sont en prismes orthorhombiques de 63°,42′ et 116°,18′ portant des troncatures sur les arêtes. En liqueur ammoniacale et en présence de citrate d'ammoniaque (et non de tartrate), on obtient les mêmes cristaux; mais avec un excès de réactif ils présentent l'aspect de trapèzes, ou sont formés par des octaèdres ortho-rhombiques [Dana (665 *a*), H. Vohl (666), Monier (667), Millot (668), Millot et Maquenne (669), Tschermack (670-397-425-422-412), Stein (397)].

Ces cristaux renferment $6H^2O$. Ils ne s'altèrent pas à 30° à l'air [Heinreich, Struve (425)], mais, séchés dans le vide, ils perdent lentement de l'eau et de l'ammoniac (Wach) (422). A 100°, ils perdent $5H^2O$ (Graham) (412); par la calcination, ils perdent de l'eau et leur ammoniac, et se transforment en pyrophosphate de magnésium (Berzelius et Fourcroy) (671).

Ils ont une réaction alcaline et sont insipides (Stolba) (672).

(657) Berthelot. An. Ch. Ph. (6)-**11**-364-1887. — (658) Naumann-Zirkel. Minéralogie. 542. — (659) Wurtz. Dict. de chimie **2**-1645-1876. — (660) De la Provostaye. C. R. **53**-442-1861; Jahresb. 183-1861. — (661) Ludwig. An. Pharm. Chem. Liebig. **143**-136. — (662) Riffault. An. Ch. Ph. **19**-90-1821. — (663) Berzelius. An. Ph. Chem. Pogg. **4**-275-1825. — (664) Behrens. Rec. Pays-Bas **10**-57-1891. — (665) Lesieur. C. R. **59**-191-1864; Jahresb. 195-1864. — (665 *a*) Dana. Dana's *system*. 551. — (666) H. Vohl. An. Chem. Pharm. Lieb. **88**-114-1853. — (667) Monier. C. R. **78**-300-1874. — (668) Millot. B. Soc. Ch. (2)-**18**-20-1872. — (669) Millot et Maquenne. B. Soc. Ch. (2)-**23**-238-1875; Jahresb. 199-1875; J. Chem. Soc. **28**-1160-1875. — (670) Tschermack. Min. Mitth. 175-1877. — (671) Berzelius et Fourcroy. Syst. de connaiss. chim. **3**-268. — (672) Stolba. Chem. Centr. Bl. 727-1876.

[*MASSOL.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le phosphate ammoniaco-magnésien est presque insoluble dans l'eau (19 millig. par 100 gr. lorsqu'il est récemment précipité, 4 milligr. lorsqu'il est ancien). La présence des sels alcalins augmente la solubilité, de même le citrate ammoniacal bouillant; par contre, les phosphates solubles, l'ammoniaque libre la diminuent; à froid, il est complètement insoluble dans le citrate d'ammoniaque [Fresenius ([672 a]), Ebermayer ([675]), Ville ([674]), Maquenne]. Il est très soluble dans les acides, même dans les acides acétique et carbonique. Le chlorure de sodium et le nitrate de sodium augmentent sa solubilité [Liebig ([675-414-405]), Gerland ([414]), Wölker ([405])].

b) $(PO^4)^2Mg\,(AzH^4)^2H^2 + 2H^2O$. — Berzelius a signalé la formation de ce phosphate plus riche en ammoniaque, qui se forme en même temps que le phosphate ammoniaco-magnésien. D'après Wach et Graham ([422]), ce sel double est identique avec le précédent. Gooch et Austin ([676]) ont confirmé son existence; sa production est favorisée par un excès de phosphate soluble et de sels ammoniacaux dans la dissolution. Gavalowski ([677-422-417-399]) a signalé un phosphate plus riche en magnésie :

$$Mg^5(AzH^4)^2(PO^4)^4,\ 24H^2O.$$

Métaphosphate de magnésium et d'ammonium $(PO^3)^2Mg,\ AzH^4 + 6H^2O$. — Lorsqu'on ajoute un excès de métaphosphate d'ammonium à une solution de sulfate de magnésium, il se forme des flocons plumeux, qui deviennent transparents après lavage à l'eau et qui correspondent, d'après Wach ([422]), à la formule ci-dessus. Ils sont très solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool. Chauffés, ils perdent de l'eau et de l'ammoniaque.

Dimétaphosphate de magnésium et d'ammonium $(PO^3)^2Mg,\ (PO^3)^2(AzH^4)^2 + x\ aq$. — Cristaux altérables à l'air, qui se forment lorsqu'on mélange les solutions concentrées des deux sels simples (Fleittmann) ([417-664-448]).

Arséniate de magnésium et d'ammonium $AsO^4.Mg.AzH^4 + 12H^2O$. — L'arséniate ammoniaco-magnésien, qui ressemble au phosphate ammoniaco-magnésien, et se forme dans les mêmes conditions, est presque complètement insoluble dans l'eau (1 p. dans 6000) surtout dans l'eau ammoniacale (1 p. dans 15000 environ), [Wach ([422]), H. Rose ([599]), Behrens ([678])].

On peut le préparer en mélangeant une dissolution d'acide arsénique avec du nitrate de magnésium ammoniacal; il se dépose lentement sur les parois du récipient de petits cristaux faciles à recueillir et à laver. On s'en sert pour doser l'acide arsénique et le séparer de l'acide arsénieux.

Chaleur de formation : $Az\,O^4\,H^5$ diss. + Mg O hydraté + $Az\,H^5$ = sel crist. + 57650 cal.

— ([672 a]) Fresenius. An. Chem. Pharm. Lieb. **55**-109-1845. — ([675]) Ebermayer. J. prakt. Chem. **60**-41-1853; Jahresb. 339-1853. — ([674]) Ville. C. R. **75**-544-1872; B. Soc. Ch. (2)-**18**-317-1872. — ([675]) Liebig. An. Chem. Pharm. Lieb. **106**-185-1858; Jahresb. 501-1858. — ([676]) Gooch et Austin. Am. J. Sc. **7**-5-1899; B. Soc. Ch. (3)-**22**-809-1899. — ([677]) Gavalowski. Chem. Centr. Bl. 721-1885; J. Chem. Soc. A. 204-1886. — ([679]) Martha

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Chauffé à 100°, il perd une molécule d'eau ; au rouge, il se transforme en pyroarséniate de magnésium. Levol [448] a signalé un hydrate à $10H^2O$; Wach [422] et H. Rose [399] les hydrates à $6H^2O$ et $1,5H^2O$. Martha Austin [679-444-470] a obtenu l'arséniate $(AsO^4)^2Mg(AzH^4)^4$ avec un excès de chlorhydrate d'ammoniaque. A chaud, il perd de l'ammoniac (Chevron et Droixhe) [445].

Sulfoarséniate de magnésium et d'ammonium $AsS^4.MgAzH^4$. — Aiguilles cristallines blanches et ténues qui se forment lorsqu'on mélange les solutions alcooliques des deux sulfarséniates. Il est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. La solution aqueuse dégage du sulfure d'ammonium à l'ébullition (Berzélius) [444].

Borate ammoniaco-magnésien. — Croûtes cristallines qui se déposent lorsqu'on fait évaporer un mélange des solutions de borate d'ammonium et de chlorure de magnésium (Rammelsberg) [470].

Carbonate neutre de magnésium et d'ammonium $(CO^3)^2Mg(AzH^4)^2 + H^2O$. — Guibourt [680-497-503] l'a obtenu en mélangeant, à froid, un sel de magnésium avec un excès de sesquicarbonate d'ammonium ; Engel [494] a montré que le sel double, correspondant au sesquicarbonate de potassium et de magnésium n'existe pas.

On peut aussi le préparer en dissolvant la magnésie (Witchstein) ou le carbonate de magnésie [Berzélius, Favre [505]] dans le carbonate d'ammonium [Divers [681] Schaffgotsch [682]].

Il est en cristaux rhomboédriques transparents [Döbereiner [683], H. Deville [684], Rammelsberg [555]] insolubles dans le carbonate d'ammonium ; ils se dissolvent dans l'eau sans décomposition, mais à l'ébullition, du carbonate neutre de magnésium se précipite. Séché à l'air, il perd de l'ammoniaque. Chauffé au rouge, il laisse un résidu d'oxyde de magnésium.

Carbonate acide de magnésium et d'ammonium $(CO^3)^2MgAzH^4.H + 4H^2O$. — Ce sel prend naissance lorsqu'on ajoute un grand excès de bicarbonate d'ammonium à une solution concentrée de sulfate de magnésium. Il se dépose une poudre cristalline grenue renfermant $4H^2O$.

Si l'on opère à une température très basse, il se forme des paillettes micacées constituant l'hydrate à $5H^2O$ [Deville [684], Favre [505]].

Alliage de magnésium et de sodium. — On l'obtient en fondant ensemble les deux métaux dans un courant d'hydrogène. Il est blanc d'argent, brillant, mou. Il décompose l'eau rapidement à la température ordinaire (Parkinson) [438], et se comporte comme l'alliage de potassium (Grouvelle) [590].

Austin. Z. anorg. Chem. **23**-152-1900. — [680] Guibourt. J. Chim. Méd. **1**-418-1825. — [681] Divers. J. Chem. Soc. **15**-196-1862 ; Jahresb. 153-1862. — [682] Schaffgotsch. An. Ph. Chem. Pogg. **104**-482-1858 ; Jahresb. 606-1858. — [683] Döbereiner. J. Chem. Ph. Schweig. **13**-520-1815. — [684] H. Deville. An. Ch. Ph. (3)-35-454-1852 ; Jahresb. 327-1852. — [688] Geu-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Fluorure de magnésium et de sodium $MgF^2.NaF$. — Geuther [688-119] l'a préparé en fondant le chlorure de magnésium avec un excès de fluorure et de chlorure de sodium. On le prépare aussi en faisant agir le magnésium sur le fluosilicate de sodium et le fluosilicate de magnésium fondus avec un excès de chlorure de sodium ; la masse est traitée par l'eau, puis par un mélange d'acides fluorhydrique et azotique. Tissier [119] l'a obtenu par l'action de la magnésie sur une solution bouillante de fluorure de sodium. Il est en petits cubes.

Chlorure de magnésium et de sodium. — Poggiale [689] avait décrit la combinaison $MgCl^2, NaCl + H^2O$. Marguerite [690-586] prépare ce sel double en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution saturée des deux sels. D'après A. de Schulten [586] cet hydrate n'existe pas [Karsten [691], Balard [692], Reinsch [694]].

Oxychlorure de magnésium et sodium. — D'après Karsten [695-595-586], la magnésie se dissout dans le chlorure de sodium en formant un oxychlorure.

Bromure de magnésium et de sodium. — D'après A. de Schulten [586], ce bromure double ne se forme pas lorsqu'on fait cristalliser la solution mixte des deux sels ; chacun d'eux cristallise séparément.

Sulfure de magnésium et de sodium. — Ce composé prend naissance lorsqu'on chauffe, au rouge, l'hydrate de magnésie avec du carbonate de sodium, dans une atmosphère de sulfure de carbone (Jaennigen) [593].

Sulfates de magnésium et de sodium.

Chaleur de formation du sel anhydre : $SO^4Mg + SO^4Na^2 = SO^4Mg, SO^4Na^2 + 4500$ cal.
— de dissolution : SO^4Mg, SO^4Na^2 récemment fondu + eau = + 17100 cal.
— — : SO^4Mg, SO^4Na^2 après trois semaines + eau = + 16700 cal.

L'on connaît plusieurs hydrates : *a*). $(SO^4)^2MgNa^2.8H^2O$. — On le trouve dans la nature, sur le terrain des marais de Tolède devenus secs en été. Il est en cristaux prismatiques (Munos y Luna) [697].

b). $(SO^4)^2MgNa^2 + 4H^2O$. — On le trouve dans la nature sur les bords des lacs salés de l'embouchure du Volga (astrakanite) à Ischel (*blödite*) ou en masses (*simonvite*).

La *Blödite* est en cristaux transparents blancs ou colorés, de l'orangé au rouge. D = 2,251 [von Hauer [698], Dana [699], John [700]].

La *simonyite* est en cristaux monocliniques ou en masses ayant la forme de pierres salines D = 2,223 à 2,244. Dur = 2,5 à 5,5 [Groth et

THER. Jenaische Zeitschr. **2**-208 ; Jahresb. 175-1865. — [680] POGGIALE. C. R. **20**-1180-1845 ; An. Chem. Pharm. Lieb. **56**-243-1845. — [690] MARGUERITTE. Jahresb. 1791-1856. — [691] KARSTEN. Salinenkunde **2**-296-1847. — [692] BALARD. J. prakt. Chem. **35**-551-1845. — [695] SCHRAUER. An. Chem. Pharm. Lieb. **123**-265-1862 ; Jahresb. 79-1862 ; Polyt. J. Dingler **166**-55-1862. — [694] REINSCH. Jahrb. Chem. Ph. Schweig. N. **18**-306 — [695] KARSTEN. Salinenkunde **2**-50-280-1847. — [697] MUNOS Y LUNA. J. Pharm. Ch. (3)-**26**-125-1854 ; Jahresb. 895-1854. — [698] VON HAUER. Jahresb. Geol. Reichsanst 605-1856 ; Jahresb. 875-1856. — [699] DANA'S. System. **3**-645. — [700] JOHN. Thermochem. Unters. 1811. — [701] GROTH et HINTZE. J. B. 1181-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Hintze([701]), von Rath([702]), Tschermach([705]) ; à 100° elle perd 8,88 pour 100 d'eau : de 100° à 300°, 10,2 pour 100 et le restant au rouge [Reichardt([704]), Paul([703]), Zincken et Lössner([706]), Pfaff([707]), Diacon([550])].

On peut préparer ce sulfate double en faisant cristalliser le mélange des solutions des deux sels, au-dessus de 36°,5 [Arrot([708]), Berzélius ([114])].

Il est en prismes rhomboïdaux, à arêtes et sommets tronqués, décrépitant au feu et perdant leur eau sans fondre. Une partie de sel se dissout dans trois parties d'eau. Berzélius ([114]).

c). $(SO^4)^2MgNa^2 + 2{,}5H^2O$, ou $2(SO^4Mg + SO^4Na^2) + 5H^2O$. — On l'a trouvé dans la mine d'Ischl (Autriche), en masses transparentes comme le verre, blanc jaunâtre ou rouge. D = 2,376; Dur = 2,5 à 3. Clivage suivant les faces d'un octaèdre à base carrée. On lui donne le nom de *Loweite*. [Haïdinger([709]), Dana ([699]), von Hauer ([698])].

Chlorosulfate de magnésium et de sodium. — Le chlorure de sodium augmente la solubilité du sulfate de magnésium (Balard), mais par refroidissement à 0° il se produit une double décomposition et il cristallise du sulfate de sodium (extraction du sulfate de sodium des eaux-mères des marais salants). [Balard([696]), Karsten([710-692-620-628])].

Orthophosphate de magnésium et de sodium PO^4MgNa. — On l'obtient, à l'état anhydre, en chauffant, au rouge, la magnésie avec le sel de phosphore ; il se forme ainsi une masse blanche ayant un peu l'aspect du verre (Guyton de Morveau, Berzélius).

Le sel hydraté prend naissance lorsqu'on dissout la magnésie dans une dissolution bouillante de phosphate monosodique. Par l'évaporation des dissolutions, l'on obtient des prismes renfermant $9H^2O$ qui perdent 8 molécules d'eau à 110° (Schrœcker et Violet) ([620]).

Ouvrard([628]) a obtenu le phosphate $P^2O^8MgNa^4$ en dissolvant la magnésie dans le métaphosphate ou le pyrophosphate de sodium fondu ; il est en cristaux dendritiques, étoilés, transparents, probablement cubiques. D = 2,2 à 20°.

Le même auteur a obtenu le sel $P^4O^{16}Mg^3Na^6$ en dissolvant la magnésie dans l'orthophosphate trisodique fondu. Il est en cristaux étoilés, agissant sur la lumière polarisée. D = 2,5 à 20°.

Trimétaphosphate de magnésium et de sodium $P^3O^{12}MgNa^4 + 5H^2O$. — On l'a obtenu en évaporant un mélange des solutions de 1 p. de chlorure de magnésium et environ 4 p. de métaphosphate de sodium, à une température comprise entre 20° et 30°. Les cristaux formés sont peu

1871 ; Z. Geol. Gesell. **23**-670-1871. — ([702]) von Rath. An. Ph. Chem. Pogg. **144**-586-1872 ; Jahresb. 1182-1871. — ([705]) Tschermack. Sitz. Akad. Wien. (1)-**60**-719 ; B. Soc. Ch. **13**-502-1870. — ([704]) Reichardt. Jahr. Min. 856-1871 ; Jahresb. 1181-1871. — ([703]) Paul. Ztsch. Geol. Ges. **23**-670 ; Jahresb. Min. 528-1872. — ([706]) Zincken et Lössner. Berg. Hütt. Zeit. **30**-271 ; Jahresb. Min. 1883-1871 ; Jahresb. 1181-1871. — ([707]) Pfaff. An. Chem. Pharm. Lieb. **99**-224-1856 ; Jahresb. 275-1856 ; Diacon. 330 *a*. — ([708]) Arrot. Ph. Mag. (3)-**24**-502-1844 ; J. Chem. Soc. **2**-49-1843 ; Berzélius. 597. — Jahresb. 1219-1847-48. — ([710]) Karsten. Phil.

[MASSOL]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

solubles dans l'eau, ils sont neutres aux réactifs. Sur l'acide sulfurique, ils perdent 1,43 pour 100 d'eau, et se déshydratent à une température peu élevée. Au rouge, ils se transforment en une masse blanche, laiteuse, opaque (Lindboom) ([420]).

Tétramétaphosphate de magnésium et de sodium $P^8O^{24}Mg^3Na^2$. — Il se forme dans la préparation de l'acide phosphorique à l'aide des os d'après la méthode Liebig. C'est une poudre blanche, d'un éclat soyeux, se déshydratant complètement à 100°. Insoluble dans l'eau, il est peu soluble dans les acides chlorhydrique, phosphorique et dans l'eau régale ; plus soluble dans l'acide sulfurique. Il n'est pas décomposé par le carbonate d'ammoniaque [Grégory ([398]), Madrell ([416])].

Pyrophosphate de magnésium et de sodium. — Il se prépare par double décomposition entre le sulfate de magnésium et le pyrophosphate de sodium. [Persoz ([712]), Schwarzenberg ([424]), Baer ([715])].

Walroth ([714-628-652-653-651-470-630]) a obtenu un pyrophosphate correspondant à la formule $P^{18}O^{63}Mg^{10}Na^{16}$ en dissolvant la magnésie dans le métaphosphate de sodium fondu. Il est en prismes transparents, fortement mâclés probablement clinorhombiques, solubles dans les acides étendus (Ouvrard) ([628]).

Ortho-arséniate de magnésium et de sodium AsO^4MgNa. — Obtenu par Rose ([652]) en chauffant le pyro-arséniate de magnésium avec le carbonate de sodium et par Lefèvre ([633]) en dissolvant la magnésie en excès dans le méta-arséniate de sodium fondu. Il est en beaux prismes transparents.

Pyro-arséniate de magnésium et de sodium $(As^2O^7)^3Mg^4Na^4$. — On l'a préparé en dissolvant la magnésie sans excès dans le méta-arséniate de sodium fondu à basse température. Il est en lamelles larges, transparentes (Lefèvre).

Arséniate de magnésium, de potassium et de sodium $(AsO^4)^2Mg^2KNa + 14H^2O$. — Précipité cristallin décomposable par l'eau, préparé par l'action des triarséniates de potassium et de sodium sur le sulfate de magnésium (Kikczin) ([631]).

Borate de magnésium et de sodium $(Bo^2O^3)^5(MgO)^2Na^2O$. — Décrit par Rammelsberg ([470]), il est en prismes clinorhombiques volumineux et brillants, légèrement efflorescents, peu solubles dans l'eau ; la solution se trouble à l'ébullition et laisse déposer du triborate de magnésium.

Carbonate de magnésium et de sodium $CO^3Na^2, CO^3Mg = (CO^3)^2MgNa^2$. — Berzélius l'a obtenu en mélangeant une solution concentrée de sel de magnésium avec une dissolution saturée de bicar-

d. Caem. 95-1845 ; Salinenkunde **2**-511. — ([712]) Persoz. An. Chem. Pharm. Lieb. **65**-169-1848 ; Jahresb. 325-1847-48. — ([715]) Baer. An. Ph. Chem. Pogg. **75**-168-1848. — ([714]) Walroth. Œfvers. of. Kongl. Vet. Acad. förh. 1883. Heft. 3-4; B. Soc. Ch. (2)-**39**-516-1883;

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

bonate de sodium. Henri Deville ([656]) l'a reproduit en faisant digérer, à 70°, de la magnésie blanche avec une solution de bicarbonate de sodium; il se forme lentement de petits cristaux anhydres, en prismes réguliers et pyramidés. A. de Schulten ([715]) chauffe pendant 4 ou 5 heures au bain-marie une fiole bouchée renfermant 100 gr. de carbonate de sodium anhydre dissous dans 400 cc. d'eau et 20 gr. d'azotate de magnésium dissous dans 50 cc. d'eau. Il obtient, par refroidissement, des rhomboèdres basés. D = 2,729 à 15° (Mosander) ([716-496-715]).

L'hydrate, à $15H^2O$, se sépare à basse température d'une solution de sulfate de magnésium à laquelle on ajoute, goutte à goutte, une solution de carbonate de sodium jusqu'à ce qu'il se produise un léger trouble. Il se forme aussi lorsqu'on laisse cristalliser un mélange des solutions de 1 p. de sulfate de magnésium et 20 à 25 p. de carbonate de sodium. Nörgaard ([496]). Il est en prismes rhomboédriques, décomposables par l'eau.

Chlorocarbonate de magnésium et de sodium CO^3Mg, CO^3Na^2, $MgCl^2$. — Ce composé paraît identique avec la *nörthupite* trouvée au lac Borax en Californie. Il a été préparé en chauffant au bain-marie pendant 7 à 8 heures dans une fiole bouchée, 20 p. de carbonate de sodium anhydre, 15 p. de chlorure de magnésium et 150 p. de chlorure de sodium dissous dans 500 p. d'eau. Il se forme des octaèdres réguliers, décomposables par l'eau froide et fusibles au rouge sans décomposition. D = 2,377 (A. de Schulten) ([715]).

Alliage de magnésium et de calcium. — Le magnésium se combine avec le calcium et fournit un alliage cassant, décomposable par l'eau froide (Moissan) ([717]).

Chlorure de magnésium et de calcium $2MgCl^2, CaCl^2 + 12H^2O$. — Ce sel double existe, dans la nature, en masses ordinairement amorphes, jaunâtres, translucides et déliquescentes à l'air humide. C'est la *tachydrite*, que l'on trouve dans les couches de Stassfurt (Rammelsberg) ([718]). Il est quelquefois en cristaux rhomboédriques (Naumann-Zirkel) ([719-895]) D = 1,671 (Rammelsberg). Il est soluble dans l'eau; 100 p. à 18°,75 dissolvent 160 p. de sel. D'après Bischoff, cette dissolution s'accompagne d'une notable élévation de température.

A. de Schulten ([720]) a reproduit la tachydrite, en chauffant, au bain-marie, une solution renfermant 200 gr. de chlorure de calcium et 150 gr. de chlorure de magnésium cristallisé. Par refroidissement, il se dépose des cristaux limpides, très nets, en rhomboèdres basés, déliquescents. D = 1,666 à 15° (celle du cristal naturel est 1,671).

Sulfure de magnésium et de calcium. — Jaennigen ([895]) a

Ber. Chem. Gesell. 3059-1883. — ([715]) A. de Schulten. C. R. **122**-1427-1896; B. Soc. Ch. (3)-**15**-1145-1896. — ([716]) Mosander. An. Ph. Chem. Pogg. **5**-505-1825. — ([717]) Moissan. C. R. **127**-584-1898; B. Soc. Ch. (3)-**21**-900-1899. — ([718]) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **98**-261-1856; Jahresb. 885-1856. — ([719]) Nauman Zirkel. Min. Aufl. **12**-433. — ([720]) A. de Schulten.

[MASSOL.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

signalé la formation de ce composé lorsqu'on fait passer de la vapeur de sulfure de carbone sur un mélange d'hydrate de magnésie et de carbonate de chaux chauffé au rouge.

Sulfate de magnésium et de calcium SO^4Mg, MgO, SO^4Ca. — Ce sel double basique a été préparé par Grüneberg ([721]) qui mélange 2 mol. de *kiésérite* et une mol. de chaux hydratée, et chauffe au rouge. Le produit obtenu, réduit en poudre et gâché avec de l'eau, donne une masse qui se solidifie et prend l'aspect du marbre.

Karsten ([722]) fait agir le sulfate de magnésie en solution concentrée sur la chaux; Hunt ([723]) emploie le carbonate de chaux; Karsten, Droeze ([724]), Fassbender ([725]), le sulfate de chaux. Enfin Fleischer ([716]), Gössmann ([727]), Hunt ([486]) ont étudié l'action du sulfate de chaux sur la magnésie anhydre ou hydratée et le carbonate de magnésie.

Sulfate de magnésium, de calcium et de potassium $SO^4Mg, 2SO^4Ca, SO^4K^2 + 2H^2O$. — Cette combinaison se trouve dans la nature, en particulier dans la couche saline de Stassfurt, dans les mines d'Ischl et d'Aussée (Tyrol), à Vic-sur-Seille (France). On la désigne en minéralogie sous le nom de *polyhalite* et de *krügérite*. Elle est souvent mélangée de chlorure de sodium. Ordinairement en masses compactes, fibreuses, translucides, de couleur variant du jaunâtre au rouge brique, quelquefois grises. Elle présente parfois les indices d'un prisme de 115° orthorhombique ou clinorhombique [Naumann-Zirkel ([728]), Dana ([729])].

L'eau froide lui enlève le sulfate de potasse et le sulfate de magnésie. Chauffée, elle se déshydrate, puis fond et se solidifie en une masse amorphe qui augmente de volume au contact de l'eau (H. Rose) ([730]).

D = 2,760 ; Dur = 2,5 à 3.

Pour l'étude de la polyhalite voir H. Rose, Rammelsberg ([731]), Stromeyer ([732]), Reichardt ([733]), Schaber ([734–380 *a*–435]).

Azotate de magnésium et de calcium. — Ce sel se forme par refroidissement d'un mélange des solutions concentrées des deux azotates. Bergmann ([735]), Karsten ([380 *b*]).

Fluophosphate de magnésium et de calcium

$$2[Mg^3(PO^4)^2]CaF^2 = (PO^4)^4Mg^6CaF^2.$$

Combinaison trouvée dans la nature en Norvège par C.-N. Rode et analysée par von Kobell ([433]). On l'a décrite sous le nom de *kjeralfin*.

Elle est en masse rouge pâle ou jaunâtre, d'un éclat gras, transpa-

C. R. **111**-928-1890. — ([721]) Grüneberg. Ber. Chem. Gesell. 841-1872. — ([722]) Karsten. Phil. d. Chem. 176-1843. — ([723]) Hunt. Sill. Am. J. (2)-**26**-109-1858; **28**-170-565-1859; Jahresb. 128-1858 et 154-1859. — ([724]) Droeze. Ber. Chem. Gesell. 340-1877. — ([725]) Fassbender. Ber. Chem. Gesell. **9**-1358-1876. — ([726]) Fleisscher. J. prakt. Chem. (2)-**6**-274-1873; Jahresb. 240-1872. — ([727]) Gossmann. Sill. Am. J. (2)-**42**-217-368-1866; Hunt. 486. — ([728]) Naumann-Zirkel. Min. Aufl. **12**-498. — ([730]) H. Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **93**-1-1854; Jahresb. 292-1854. — ([731]) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **68**-512-1846. — ([732]) Stromeyer. J. Chem. Ph. Schweig. **29**-389-1820. — ([733]) Reichardt. Ar. Pharm. **109**-204-1862; Jahresb. 757-1862 et 1240-1869. — ([734]) Schaber. Jahresb. 1019-1868. — ([735]) Bergmann. Opusc. **1**-565-1780. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

rente sous une faible épaisseur. Elle se rapproche de la wagnérite, et renferme une certaine quantité de sodium : $Na^2 : Ca = 2 : 1$. [Bauer (736), Brögger (737), Pisani (738), Rammelsberg (739)].

$D = 3,15$; Dur. $= 4$ à 5 [Von Kobel (435), Wittstein (740-434-444)].

Chloro-fluophosphate de magnésium et de calcium $(PO^4)^2(MgCa)^3(FCl)^2CaMg$. — Combinaison obtenue en fondant 1 p. de fluorure de calcium et 10 p. de phosphate de magnésium dans un excès de chlorure de calcium; il se forme, par refroidissement, des cristaux monocliniques. C'est une sorte de wagnérite à base de calcium et de magnésium (Deville et Caron) (454).

Arséniates de magnésium et de calcium. — $(AsO^4)^2(CaMg)^3 + 6H^2O$. — On trouve cette combinaison dans la nature; elle est désignée sous le nom de *picropharmacolithe*. C'est de la *pharmacolithe* renfermant une petite quantité de magnésie. Elle est en petits agrégats ronds ou groupés en raisins, ou disposées en feuilles palmées. (Berzélius) (114), (Naumann-Zirkel) (728).

— La *waplérite* est aussi un arséniate double naturel correspondant à la formule $(AsO^4)CaMgH + 5H^2O$ (Schrauf) (742-472).

Borate de magnésium et de calcium hydraté $3RO(B^2O^3) + 9H^2O$; $(R = Ca, Mg)$. C'est l'*hydroboracite* que l'on trouve en petites masses blanches fibreuses venant du Caucase, légèrement solubles dans l'eau et donnant une solution alcaline. $D = 2$; Dur. $= 2$.

Ditte (472) a obtenu un borate anhydre $(B^4O^9)^2Mg^3Ca^3$ en fondant les deux borates dans un chlorure alcalin ou le chlorure de calcium. Il cristallise par refroidissement, en prismes terminés par une pyramide régulière.

Hydrocarbonates de magnésie et de chaux. — On trouve dans la nature la *pencatite* CO^3Ca, MgO^2H^2, en masses lamelleuses d'un bleu grisâtre au Vésuve, et la *predazzite* $2CO^3Ca, MgO^2H^2$ en masses granulaires, blanches ou grisâtres d'un éclat vitreux, près de Predazzo (Tyrol). $D = 2,634$. Dur. $= 3,5$ (Roth) (743).

Carbonate de magnésium et de calcium $CO^3Mg, CO^3Ca = (CO^3)^2CaMg$. — Ce carbonate est très répandu dans la nature; il est désigné en minéralogie sous le nom de *dolomie* (spath magnésien, spath amer, chaux carbonatée magnésifère). Il cristallise en rhomboèdres obtus de 106°15, présentant souvent des faces courbes. On le trouve, plus fréquemment, en masses granulaires ou concrétionnées, d'un éclat vitreux, translucides, de couleur blanche, plus souvent jaunâtre plus ou moins foncé, colorées par une petite quantité de fer. La variété saccharoïde est semblable à du marbre, mais plus friable; la dolomie compacte est quel-

(736) Bauer. Z. d. Gelehrt. G. 230-1875. — (737) Brögger. Z. Kryst. 3-474-1879. — (738) Pisam. B. Soc. Min. 2-43-1879. — (739) Rammelsberg. Z. d. Gelehrt. G. 107-1879. — (740) Wittstein. Pharm. Vierlelj. 22-448-1873. — (742) Schrauf. Z. Kryst. 4-281-1880. — (743) Roth. J. prakt.

[MASSOL.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

quefois assez résistante pour être utilisée comme pierre à bâtir (Angleterre).

On a reproduit la dolomie en chauffant, au rouge, du chlorure de magnésium avec du carbonate de calcium dans un vase en fer complètement fermé (Durocher) ([744]), ou bien, en chauffant, à 200° du carbonate de calcium avec du sulfate de magnésium dans un tube en verre scellé [Morlot ([745]) Marignac ([746])].

Insoluble dans l'eau, elle se dissout dans l'eau chargée d'acide carbonique ; 1 litre d'eau à 18° saturée de CO^2 à 750^{mm} de pression dissout 0^{gr},51 de dolomie. [Hoppe Seyler ([747]), Cossa ([508]), Gorup-Besanez ([748]), Bischof].

Elle est insoluble à froid dans les acides minéraux et l'acide acétique. Dolomieu ([749]), Forchlammer ([750-518-201-520-519]). Chauffée au rouge, elle perd l'acide carbonique du carbonate de magnésium (Findeisen) ([518]). Après avoir été chauffée à 400°, elle fait prise avec l'eau comme le ciment. (Sainte-Claire Deville) ([204]). D = 2,8 à 2,9 ; Dur. = 3,5 : 4.

Elle sert fréquemment à préparer l'acide carbonique, la magnésie, le chlorure, le carbonate et le sulfate de magnésium, le chlorure de calcium [Findeisen ([518]), Hoffmann ([520]), Pattinson ([519]), Merkel ([751])]. Elle sert aussi comme pierre à bâtir, pour préparer le ciment magnésien, dans la construction des hauts fourneaux.

Dolomie hydratée. — **Hydrodolomite** que l'on trouve au Vésuve en stalactites ; **Hydromagnocalcite**, en concrétions arrondies. D'après les recherches de Rammelsberg et de Von Kobell, ces variétés seraient constituées par des mélanges intimes de chaux dolomitique et d'hydromagnésite dans le rapport de 2 à 1.

— $CO^3Mg, CO^3Ca + 5H^2O$. — Hunt ([752]) a signalé cet hydrate, qu'il a obtenu en décomposant, par un léger excès de carbonate de sodium, une solution contenant des molécules en nombre égal de chlorures de calcium et de magnésium. Le précipité, laissé en contact avec les eaux-mères pendant plusieurs jours, donne de petits prismes transparents, brillants, se troublant à l'air, décrépitant par la chaleur.

En employant une quantité insuffisante de carbonate de sodium, Hunt obtient des cristaux prismatiques auxquels il attribue la formule : $7CO^3Mg, 10CO^3Ca + 21H^2O$.

Silicates doubles de magnésium et de calcium. — On les trouve fréquemment dans la nature, mais ils renferment souvent du fer et de l'alumine.

Pyroxène diopside $SiO^3(MgCa)$, en prismes clinorhombiques 87°,5, blancs teintés de vert clair (Fe), transparents, d'un éclat vitreux. On trouve les plus beaux échantillons à Ala et Mussa (Piémont), Zillerthal (Tyrol), Zermatt (Valais), Modum (Norvège), lac Baïkal (Sibérie). D = 3,3 ; Dur. = 5 à 6.

Chem. **52**-546-1851. — ([744]) Durocher. C. R. **33**-64-1851 ; Jahresb. 869-1851. — ([745]) Morlot. An. Ph. Chem. Pogg. **74**-591-1848 ; Jahresb. 1291-1847-48. — ([746]) Marignac. Ar. Sc. ph. nat. **10**-177 ; Jahresb. 811-1849. — ([747]) Hoppe Seyler. Z. Géolog. G. **27**-495. — ([748]) Gorup Besanez. An. Chem. Pharm. Lieb. suppl. **8**-250-1872 ; Jahresb. 1214-1871. — ([749]) Dolomieu. J. Phys. **39**-1-1791. — ([750]) Forchlammer. Jahresb. 814-1849. — ([751]) Merkel. Jahresb. Techn. 215-1867. — ([752]) Hunt. 486. — ([752 a]) Rammelsberg. Handb. der Min. 468-1860. — ([753]) Schiff.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Amphibole trémolite $SiO^3(MgCa)$, ne diffère du pyroxène que par la forme cristalline (Rammelsberg) ([732a-b72]) qui se rapporte à un prisme clinorhombique de 124° environ. Il est en longs prismes ou en masses fibreuses, blanches, grises, vert clair ou jaunâtres, renfermant toujours un peu de fer, quelquefois un peu de manganèse. D = 2,9 à 3,2; Dur. = 5,5.

L'**asbeste** ou **amiante** (*liège, cuir et carton de montagne*) est un silicate de chaux et de magnésie à fibres, tantôt assez grossières, tantôt fines et souples, qui sert à faire des tissus incombustibles. On le trouve dans les fissures de la serpentine, et il est constitué par les variétés fibreuses de **trémolite** (*amphibole*) ou de **diopside** (*pyroxène*)

Ces silicates sont inattaquables par les acides, ils fondent difficilement au chalumeau en un émail gris ou verdâtre.

Borate de magnésium et de strontium $(B^4O^9)^2Mg^3Sr^5$. — Cette combinaison a été obtenue par Ditte ([472]) en dissolvant de la strontiane en excès dans du borate de magnésium fondu; elle se sépare, à l'état cristallisé, par refroidissement. Avec le chlorure de strontium, il ne se forme que du borate neutre de magnésium.

Le sel correspondant, à base de *baryum*, ne se forme pas dans les mêmes conditions.

Dithionate de magnésium et de baryum $S^2O^6Ba, S^2O^6Mg + 4H^2O$. — On le prépare en décomposant la moitié d'un poids donné de dithionate de baryum par de l'acide sulfurique puis ajoutant de la magnésie, filtrant et évaporant (Schiff) ([753]).

Azotate double de magnésium et de cérium $(AzO^3)^6Mg^3, (AzO^3)^6Ce^2 + 24H^2O$. — On dissout quantités équivalentes (Langes) ([754]) ou quantités égales (Holzmann) ([755]) d'oxydes de cérium et de magnésium dans l'acide et l'on précipite par l'alcool. Gros cristaux du système hexagonal, incolores [Holzmann, Meyer et Jacoby ([756]), Rammelsberg ([757])].

Azotate de magnésium et de lanthane $(AzO^3)^2Mg, 2MgO, (AzO^3)^6La^2 + 24H^2O$. — Holzmann ([758]) dissout une molécule d'oxyde de lanthane et 3 molécules de magnésie dans l'acide nitrique et abandonne la solution sous cloche en présence d'acide sulfurique. Il se forme après quelque temps des rhomboèdres brillants (Carius) ([759]).

G. Massol,
Directeur de l'École supérieure de pharmacie de Montpellier.

Jahresb. 85-1858. — ([754]) Lange. J. prakt. Chem. **82**-137-1861. — ([755]) Holzmann. J. prakt. Chem. **75**-334-1858; **84**-77-1861. — ([756]) Meyer et Jacoby. Ber. Chem. Gesell. **33**-2135-1900. — ([757]) Rammelsberg. Ber. Chem. Gesell. **6**-80-1873; Jahresb. 261-1873. — ([758]) Holzmann. J. prakt. Chem. **75**-350-1858; Jahresb. 1551-858. — ([759]) Carius. J. prakt. Chem. **75**-354-1858.

[MASSOL.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ZINC $Zn = 65,4$

État naturel. — Le zinc natif est fort rare; on a cependant signalé sa présence en Australie, près de Melbourne[1]. On le trouve surtout à l'état de sulfure, de carbonate et de silicate.

Le minerai de zinc le plus abondant est le sulfure, qui est dimorphe; il est généralement cristallisé dans le système cubique, c'est la *blende* [Suède, Pays de Galle, Belgique, Hongrie, Silésie, Westphalie, Hanovre, Suisse, Cévennes (quelquefois en grande quantité)[2], Espagne, Piémont, Lombardie, Sardaigne, Grèce, Algérie, Colorado (États-Unis) et surtout Broken-Hill (Australie) où se trouvent des gisements très considérables]; mais certains échantillons, plus rares, appartiennent au système hexagonal[3], c'est la *wurtzite* ou *blende hexagonale* (Bolivie, Brésil). Le carbonate de zinc (*smithsonite*, *calamine*) qui est aussi très répandu (à la Vieille-Montagne près Aix-la-Chapelle, en Carinthie, en Silésie, dans les Cévennes, en Espagne, en Sardaigne) et qui cristallise dans le système rhomboédrique et l'hydrocarbonate de zinc [Westphalie[4], Espagne[5]] constituent de très bons minerais de zinc. Le silicate de zinc anhydre (*Willemite*), qui est rhomboédrique et l'hydrosilicate (*calamine siliceuse*), qui est orthorhombique [Vieille-Montagne, Carinthie, New-Jersey (États-Unis)] sont aussi employés pour l'extraction du métal. Le mot de *Calamine* désigne, indifféremment, le carbonate ou le silicate de zinc, mais, plus généralement, des mélanges de ces deux composés[6]. La formation géologique des carbonate et silicate de zinc a été étudiée par Delanoue[7] et par Dieulafait[8]. Il faut encore signaler, comme minerais moins importants : la *zincite* ou *zinc rouge* (oxyde de zinc; à New-Jersey); l'*hydrozincite* ($CO^3Zn + 2Zn(OH)^2$); la *voltzine* (oxysulfure de zinc; Puy-de-Dôme, Bohême); la *zincosite* (SO^4Zn; Espagne, Vésuve)[9]; la *goslarite* ($SO^4Zn + 7H^2O$; Bohême); la *hopéite*, très rare (phosphate de zinc hydraté; à la Vieille-Montagne); l'*adamine* et la *köttigite* (arséniates de zinc; Chili, Grèce, Var)[10]; le *zinc gris* (arséniosulfure de zinc); la *buratite* ou *aurichalcite* (hydrocarbonate de zinc et de cuivre; Chessy, Sardaigne); la *gahnite* (aluminate de zinc); *la franklinite* (ferrite de zinc). Ces deux derniers minéraux sont des spinelles; la franklinite a été reproduite artificiellement par Gorgeu[11].

(1) Phipson. C. R. **55**-218-1862. — (2) Dufrénoy. Traité de minéralogie. Paris **3**-150-1855. — (3) Friedel. C. R. **52**-985-1861. — (4) Schnabel. An. Ph. Chem. Pogg. **105**-144-1858. — (5) Petersen et Voit. An. Chem. Pharm. Lieb. **108**-48-1858. — (6) Terreil. C. R. **49**-555-1859. — (7) Delanoue. C. R. **30**-765-1850. — (8) Dieulafait. An. Ch. Ph. (5)-**21**-256-1880; C. R. **90**-1575-1880; **96**-70-1883; **101**-609-644 et 842-1885. — (9) Palmeri. Gazzet. ch. ital. **1**-211-1871. — (10) Damour. C. R. **67**-1124-1868. — (11) Gorgeu. C. R. **104**-580-1887; B.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le zinc existe, à l'état de dissémination complète, dans la plupart des roches anciennes, telles que les porphyres et les granits (Europe occidentale, Toscane, Corse, Nord de l'Algérie)[12]. On trouve aussi de très petites quantités de ce métal dans les eaux de la mer (1^{mgr},6 à 2^{mgr} par m. c.)[8], dans les boues de certains estuaires (Bouches du Rhône)[8] et dans quelques végétaux marins[13], dans les cendres du bois[14-15] et de certaines houilles[16], dans les grains de blé, d'orge, de maïs, dans les œufs et dans la viande de plusieurs animaux[17-18]. Récemment, Gorgeu[19] a signalé la présence de l'oxyde de zinc dans les hausmannites de Suède.

La production du zinc, dans le monde entier, s'élève actuellement à environ 500 000 tonnes, ainsi réparties :

Allemagne	150,000	tonnes.
Belgique et Hollande	130,000	—
Silésie	95,000	—
Amérique du Nord	89,000	—
France et Espagne	53,000	—
Angleterre	24,000	—
Autriche	8,000	—

L'industrie du zinc a fait de grands progrès aux États-Unis pendant ces dernières années; en 1897, on en a exporté plus de 14000 tonnes. Ce métal provient surtout des mines de zincite et de franklinite de New-Jersey[20].

La valeur commerciale du zinc est la suivante :

Zinc en lingots, plaques ou saumons	Zinc extra pur 70 fr. les 100 kilogr. — ordinaire 50 à 60 fr. —
Zinc en feuilles	65 fr. les 100 kilogr.

Historique. — Les Grecs et les Romains ne connaissaient probablement pas le zinc à l'état de liberté, mais ils savaient préparer les alliages de ce métal avec l'étain et, surtout, avec le cuivre[21]. Ces alliages (Airain) leur servaient à fabriquer des armes, des médailles et des monnaies; ils les obtenaient en réduisant, par le charbon, des mélanges, en proportions variables, de minerais de zinc, d'étain et de cuivre. Ils connaissaient aussi l'oxyde de zinc[21]. Ce furent Basile Valentin (xve siècle) et Paracelse[21] (xvie siècle) qui distinguèrent le zinc comme un métal particulier et lui donnèrent son nom. A cette époque, on commença à préparer le zinc métallique aux Indes et en Chine, d'où il était importé en Europe, sous le nom d'étain des Indes. Ce ne fut que vers le milieu du xviiie siècle, que la première usine européenne fut fondée en Angleterre, à Bristol. Au commencement du xixe siècle, on en créa en Belgique et, depuis cette époque, l'industrie du zinc n'a pas cessé de prospérer dans ce pays qui est, encore aujourd'hui, l'un des centres les plus importants de la production de ce métal.

Soc. Ch. **47**-146-1887. — [12] Dieulafait. An. Ch. Ph. (5)-**21**-256-1880; C. R. **90**-1573-1880; **96**-70-1883; **101**-1297-1885. — [13] Forchhammer. Ph. T. Roy. Soc. **155**-205-1865. — [14] Braun. An. Ph. Chem. Pogg. **92**-175-1854. — [15] Demarçay. C. R. **130**-91-1900. — [16] Richardson. Jahresb. 1120-1848. — [17] Raoult et Breton. C. R. **85**-40-1877. — [18] Lechartier et Bellamy. C. R. **84**-687-1877. — [19] Gorgeu. B. Soc. Ch. (5)-**29**-1109-1905. — [20] L'Électrochimie **4**-117-1898. — [21] Hœfer. Histoire de la Chimie. Paris **1**-18-99-

[GIRAN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Préparation. — Le zinc peut être extrait de ses minerais par des procédés purement chimiques et par l'application de l'électricité. Les méthodes chimiques sont, de beaucoup, les plus anciennes et, encore aujourd'hui les plus employées.

1° **Extraction du zinc par les procédés chimiques.** — Les réactions sur lesquelles repose la métallurgie chimique du zinc sont fort simples. Le minerai est d'abord transformé en oxyde; si l'on part de la blende, cette transformation est produite par un grillage, qui doit avoir lieu à haute température et en présence d'une petite quantité d'air, pour éviter la formation de sulfate de zinc; si l'on emploie la calamine (carbonate), une calcination suffit pour changer ce minerai en oxyde. L'oxyde de zinc est ensuite réduit par le charbon, à la température du rouge blanc, maintenue pendant longtemps. Cette réduction a lieu avec dégagement d'oxyde de carbone [22]. Le zinc, mis en liberté, se volatilise et vient se condenser dans des récipients appropriés. Il y a toujours une perte d'environ 10 pour 100 du métal contenu dans le minerai. Les minerais silicatés sont inaltérés par le grillage et la calcination et, par suite, traités directement par le charbon; mais leur réduction est difficile, ce sont de mauvais minerais de zinc. En Amérique, on traite beaucoup de minerai rouge et de franklinite. La réduction de l'oxyde de zinc exige l'emploi d'une grande quantité de charbon; aussi les usines sont-elles généralement voisines des mines de houille.

Les procédés, mis en œuvre pour effectuer ces réductions se rattachent à trois méthodes principales, connues sous les noms de *méthode belge*, *méthode silésienne* et *méthode anglaise*.

a) *Méthode belge* [23-24]. — C'est celle qui est adoptée dans les usines de la Vieille-Montagne. Les appareils, dans lesquels se produit la réduction, sont des tubes cylindriques, en argile de 1 mètre à $1^m,20$ de longueur, sur 15 à 20 cm. de diamètre. Ils sont disposés, presque horizontalement, dans des fours à réverbère et peuvent contenir une charge de 10 à 12 kilogrammes d'un mélange intime de minerai (grillé ou calciné) et de charbon. Ces tubes sont terminés, à leur partie antérieure, par une allonge en tôle, dans laquelle vient se condenser le zinc; après l'allonge, on dispose une boîte métallique, présentant une ouverture pour le dégagement des gaz, et dans laquelle le métal achève de se condenser à l'état de poudre. Les vapeurs de zinc, non condensées, viennent brûler à l'orifice de cette boîte; il en résulte une légère perte en métal. Une opération dure environ 24 heures; chaque four contient un grand nombre de tubes, quelquefois plus de 100. Les vapeurs de zinc sont très oxydables, aussi la poussière qui se condense dans la boîte métallique extrême, et que l'on appelle *gris de zinc* ou *tuthie*, renferme-t-elle une quantité notable et très variable d'oxyde [25]. Le gris de zinc peut être débarrassé de cet oxyde au

105 et 125-1842. — [22] Fischer. Polyt. J. Dingler **237**-387-1880. — [23] Piot et Muraille. An. Min. (4)-**5**-165 et 227-1844. — [24] Percy. Traité de métallurgie. Paris et Liège **5**-491-1867. — [25] Aldendorff. An. Ph. Chem. Pogg. **128**-466-1866. — [20] Callon. An. Min. (5)-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

moyen de l'acide chlorhydrique étendu; on obtient ainsi la *poudre de zinc* très employée dans les laboratoires et dans l'industrie à cause de ses propriétés réductrices. Une tonne de minerai, renfermant 50 pour 100 de zinc, donne environ 400 kilogrammes de métal.

b) *Méthode silésienne*[26 à 28]. — Elle ne diffère de la précédente que par la forme des appareils de réduction. Ce sont des moufles en terre réfractaire, chauffées dans un four à réverbère, et auxquelles est adapté un large tube recourbé qui conduit les vapeurs de zinc dans un récipient froid où elles se condensent. La charge de chaque moufle est de 30 à 40 kilogrammes et la durée d'une opération est de 24 à 48 heures. Une tonne de minerai à 50 pour 100 de zinc donne 380 kilogrammes de ce métal; le rendement est donc un peu moindre que dans la méthode belge.

Dans les usines silésiennes, on traite aussi les poussières de zinc qui sont entraînées par les gaz sortant des hauts fourneaux et qui contiennent environ le tiers du zinc qui se trouvait dans les minerais de fer employés[29-30].

c) *Méthode anglaise*[31]. — Cette méthode est, aujourd'hui, à peu près abandonnée. Elle consistait à chauffer le mélange d'oxyde de zinc et de charbon dans un grand creuset fermé à sa partie supérieure, au fond duquel était adapté un long tube vertical, placé hors du four, et dans lequel se condensaient les vapeurs de zinc, comme dans le serpentin d'un appareil distillatoire. Le métal liquide était recueilli dans un récipient placé au-dessous du tube vertical. C'était la méthode que l'on appelait *per descensum*, par opposition aux deux précédentes, que l'on qualifiait *per ascensum*.

Pour éviter la perte de zinc qui résulte de sa condensation incomplète et de l'oxydation de ses vapeurs, dans les méthodes précédentes, on a proposé récemment plusieurs procédés de réduction, en vase clos, dans des fours à cuve disposés de façon à éviter l'accès de l'air[32 à 34]. Ces appareils ne paraissent pas être encore entrés dans la pratique industrielle.

2° **Extraction du zinc par les méthodes électrochimiques.** — L'électrochimie du zinc en est encore à la période des tatonnements et des essais. Les recherches, qui ont été faites sur cette question et les procédés qui ont été imaginés sont fort nombreux, mais aucun n'a encore atteint complètement le but. Ces insuccès tiennent surtout à deux causes : le prix peu élevé du métal, ce qui restreint les dépenses que peut supporter une exploitation industrielle, et la difficulté d'obtenir le zinc en lames compactes et résistantes et non à l'état spongieux sous lequel se présente habituellement le zinc électrolytique.

17-45-1840. — [27] Rivot. An. Min. (4)-**10**-469-1846. — [28] Percy. Traité de métallurgie **5**-464. — [29] Vita. Z. angew. Chem. 69-1890. — [30] Jensch. Z. angew. Chem. 13-1890. — [31] Percy. Traité de métallurgie **5**-452. — [32] Hempel. B. Soc. Ch. (3)-**11**-248-1894. — [33] Biewend. Monit. Quesneville (4)-**12**-130-1898. — [34] Sébillot. Portefeuille économique

[GIRAN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Les méthodes, qui ont été essayées, peuvent être classées en deux groupes principaux, suivant que l'on traite directement le minerai de zinc ou qu'on le transforme, auparavant, en un sel soluble ou fusible qui est, lui-même, soumis à l'électrolyse.

a) *Traitement direct des minerais de zinc.* — Je citerai comme exemple de cette méthode, le procédé Blas et Miest([35]) dans lequel le zinc est extrait directement de la blende. On électrolyse une dissolution de sulfate de zinc en employant une anode soluble en sulfure de zinc : le métal se dépose à la cathode, tandis que le radical SO^4, qui se porte sur l'anode, y régénère le sulfate de zinc avec mise en liberté de soufre.

b) *Électrolyse des sels de zinc dissous ou fondus.* — L'inconvénient de la méthode précédente est que les composés zincifères qu'il est intéressant de traiter (calamine, blende, gris de zinc) sont tous mauvais conducteurs. On a été ainsi conduit à les transformer en sels solubles dont on électrolyse la dissolution. La calamine, qui se dissout, avec facilité dans les acides minéraux, peut être simplement déposée dans le bain au voisinage de l'anode. La blende se dissout plus difficilement : on peut la transformer en sulfate par un grillage *modéré* (Létrange). Le bain électrolytique doit être aussi concentré que possible parce que le métal obtenu est alors moins spongieux et aussi parce que, dans ces conditions, l'électrolyse de l'eau est peu sensible([36]).

Un grand nombre de recherches ont été faites dans le but d'obtenir un dépôt métallique compact, dur et non spongieux : Mond([37]) emploie deux cathodes cylindriques, rotatives, frottant l'une contre l'autre ; Förster et Günter([38]) ajoutent de l'acide chlorhydrique à l'électrolyte ; Eschellmann([39]) obtient un zinc plus dense par l'emploi d'un courant ondulatoire.

Impuretés du zinc commercial. — Le zinc du commerce contient environ 98 pour 100 de ce métal. Sa principale impureté est le plomb (2,4 pour 100 dans les zincs de Silésie ; 0,3 pour 100 dans ceux de Belgique et seulement des traces dans les zincs d'Amérique)([40]) ; il provient de ce que les blendes sont souvent mélangées de galène. Le zinc commercial contient aussi des traces d'un grand nombre de métalloïdes et de métaux([25 et 40 à 42]) : C, S, As, Sb, Sn, Cd, Al, Fe, Cu ; celui de Freiberg contient aussi de l'indium. Les plus importantes de ces impuretés sont le fer (environ 0,25 pour 100) et le cadmium dont les zincs de Silésie renferment jusqu'à 1,63 pour 100([43]). La présence presque constante de l'arsenic([44]) dans le zinc du commerce proscrit l'emploi de ce métal dans les recherches toxicologiques. Le zinc, surtout celui de Silésie, contient parfois de l'argent qui provient, sans doute, de la présence de galènes

des machines 104-1899. — ([35]) Blas et Miest. Chem. N. **46**-121-1882. — ([36]) Kiliani. Chem. Ind. septembre 1893. — ([37]) Mond. L'Électrochimie **9**-29-1903. — ([38]) Förster et Günter. Z. Elektr. (I)-**5**-16-1898. — ([39]) Eschellmann. Z. Elektr. 550-1895. — ([40]) Elliot et Storer. Chem. Centr. Bl. 932-1860. — ([41]) Jacquelain. C. R. **14**-636-1842 ; An. Ch. Ph. (3)-**7**-189-1843 ; J. prakt. Chem. **26**-298-1842. — ([42]) Schäuffele. Jahresb. 320-1850. — ([43]) Himly. Untersuchungen und Arbeiten aus dem Universitäts laboratorium in Kiel 5-1878. — ([44]) L'Hôte.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

argentifères dans les minerais de zinc. Enfin Guyard (45) a signalé la présence de traces de manganèse et Phipson (46) celle d'un élément inconnu, l'actinium, dans le zinc du commerce.

Purification. — Pour obtenir du zinc pur, il ne suffit pas de distiller celui du commerce, car les métalloïdes et métaux volatils, tels que l'arsenic, l'antimoine, le cadmium et, même, un peu de plomb, distillent en même temps (47). Les procédés de purification du zinc sont basés sur l'oxydation, la sulfuration ou la chloruration des impuretés; dans les deux premiers cas, les oxydes et sulfures obtenus se rassemblent à l'état de scories qui flottent au-dessus du zinc fondu; dans le troisième cas, les impuretés forment des chlorures volatils qui se dégagent à chaud. Ces divers traitements se réalisent en fondant le zinc impur avec de l'azotate de potassium (48) ou avec un mélange de ce sel et de chlorure de zinc (49) quand on veut oxyder les impuretés, avec du soufre (50 à 52) quand on veut les sulfurer, enfin avec du chlorure d'ammonium ou du chlorure de magnésium (44) si on veut les transformer en chlorures.

Ces méthodes n'enlèvent guère que le soufre, l'arsenic et l'antimoine; elles laissent, en particulier, le plomb, dont la présence n'a généralement pas d'inconvénient, par exemple, pour la préparation de l'hydrogène. On peut compléter la purification par une distillation (47-53-54), qui permet de séparer le zinc de la plupart des métaux qu'il contenait, sauf du cadmium, qui passe dans les premières portions, et du plomb, qui passe dans les dernières; la partie moyenne est constituée par du zinc à peu près pur (55), elle contient cependant encore un peu de cadmium et de plomb.

On obtient du zinc chimiquement pur en réduisant, par l'hydrogène ou par du charbon de sucre, de l'oxyde de zinc préparé par voie humide au moyen d'un sel de zinc pur. Bohannon (56) réduit le chlorure de zinc par le sodium. Meyers (57) prépare du zinc pur par électrolyse du sulfate de zinc en dissolution ammoniacale, avec une cathode en cuivre sur laquelle le zinc se dépose sous la forme d'arborescences cristallines et une anode soluble constituée par une feuille de zinc.

La purification électrolytique du zinc a été étudiée par Mylius et Fromm (58): ces chimistes ont montré que le zinc, dit pur, que l'on trouve dans le commerce, contient toujours des traces de fer, de plomb et de cadmium. D'après Funk (59), le zinc pur du commerce contiendrait aussi des traces de soufre et quelquefois de carbone.

Propriétés physiques et mécaniques. — Le zinc est un

C. R. **98**-1491-1884. — (45) Guyard. C. R. **97**-673-1883; B. Soc. Ch. **40**-420-1883. — (46) Phipson. C. R. **93**-387-1881. — (47) Berzélius et Dulong. An. Ch. Ph. (2)-**15**-386-1820. — (48) Meillet. J. Pharm. Ch. **27**-625-1841. — (49) Lescœur. C. R. **116**-58-1893. — (50) Bonnet et Schwake. An. Chem. Pharm. Lieb. **9**-184-1854. — (51) Gunning. Jahresb. 258-1868. — (52) Stolba. Chem. N. **49**-150-1884. — (53) Merton. Polyt. J. Dingler **245**-455-1882. — (54) Jacquelain. An. Ch. Ph. (3)-**7**-199-1843. — (55) H. Sainte-Claire Deville et Troost. Rép. Chim. appl. **5**-475-1863. — (56) Bohannon. Chem. N. **34**-190-1876. — (57) Meyers. C. R. **74**-198-1872. — (58) Mylius et Fromm. Z. anorg. Chem. **9**-176-1895; Ber. Chem. Gesell. **28**-1563-1895. — (59) Funk. Z. anorg. Chem. **11**-49-1895; Ber. Chem. Gesell. **28**-3129-

[GIRAN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

métal blanc bleuâtre, qui se ternit rapidement à l'air humide, par suite d'une oxydation superficielle. Sa texture dépend de la température à laquelle il avait été porté avant sa solidification : elle est lamelleuse s'il avait été chauffé au rouge, et grenue s'il avait été à peine fondu. Bolley [60] attribue cette différence de structure à l'existence de deux états allotropiques du zinc ; Rammelsberg [61] est d'un avis contraire.

Le zinc cristallise en prismes hexagonaux [62-65] ; on peut obtenir ces cristaux par la méthode qui sert à préparer le soufre clinorhombique [64], c'est-à-dire en faisant refroidir lentement du zinc fondu et décantant la partie, restée liquide, après solidification partielle du métal sur les parois du vase. D'après Nicklès [65], le zinc serait dimorphe et pourrait cristalliser aussi dans le système cubique, en dodécaèdres pentagonaux, mais G. Rose [66] conteste cette conclusion. Enfin, certains auteurs [67] ont signalé l'existence du zinc cristallisé en prismes à base rhombe.

La densité du zinc dépend des traitements physiques ou mécaniques que ce métal a subis antérieurement ; elle varie de 6,86 (densité du zinc fondu, puis solidifié) à 7,50 (densité du zinc laminé et martelé) [61 et 69 à 74]. Son coefficient de dilatation linéaire est égal à : $\alpha = 0{,}00002918$ (Fizeau) [75]. Sa chaleur spécifique a été trouvée comprise entre 0,0927 et 0,0956 [74, 76, 77]. La conductibilité calorifique du zinc n'est pas connue avec précision ; elle est égale à environ la moitié de celle de l'argent [78]. Sa résistance électrique croît avec la température [79-80] ; elle subit un accroissement brusque au moment de la fusion et devient alors environ deux fois plus grande qu'elle n'était à l'état solide [81]. La résistance d'un fil de zinc de 1 millimètre de diamètre est de $0^{\omega},0724$ à la température ordinaire. Le zinc est faiblement diamagnétique [82].

P. F. = 412° (Daniell) ; 454° (Person) [83] ; 420° (Riemsdyk) [84] ; la chaleur de fusion de ce métal est égale à $28^{Cal},15$ (Person) [85]. La densité du zinc liquide égale 6,48 [85]. P E = 932° (Becquerel) [86] ; 1040° puis, après corrections, 942° (Deville et Troost) [87-88] ; 929°,6 (Violle) [89] ;

1895. — [60] Bolley. An. Chem. Pharm. Lieb. **95**-294-1855. — [61] Rammelsberg. Monatsb. prüss. Akad. 225-1880. — [62] Nöggerath. An. Ph. Chem. Pogg. (**39**)-324-1836. — [63] G. Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **83**-126-1851. — [64] Stolba. J. prakt. Chem. **89**-122-1863 ; **96**-178-1865. — [65] Nicklès. An. Ch. Ph. (5)-**22**-57-1848. — [66] G. Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **85**-292-1852. — [67] Laurent et Holmes. An. Ch. Ph. (2)-**60**-353-1835. — [69] Bolley. An. Chem. Pharm. Lieb. **95**-294-1855. — [70] Matthiessen. Ph. T. Roy. Soc. **149**-165-1859. — [71] Nies et Winkelmann. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-**13**-43-1881. — [72] Pouchet. An. Ch. Phys. **27**-99-1798. — [73] Spring. Ber. Chem. Gesell. **16**-2725-1883 ; B. Ac. Belg. (3)-**6**-507-1883 ; B. Soc. Ch. (2)-**40**-515-1883. — [74] Kahlbaum, Roth et Siedler. Z. anorg. Chem. **29**-177-1902. — [75] Fizeau. C. R. **68**-1125-1869. — [76] Weinhold. An. Ph. Chem. Pogg. **149**-213-1873. — [77] Schüler et Wartha. Ber. Chem. Gesell. **8**-1016-1875. — [78] Wiedemann. An. Ph. Chem. Pogg. **95**-537-1855 ; **108**-597-1859. — [79] Matthiessen. Jahresb. 108-1858. — [80] Benoît. N. Ar. de Philos. nat. **51**-284. — [81] De La Rive. C. R. **57**-698-1863. — [82] Faraday. Ph. T. Roy. Soc. **136**-41-1846. — [83] Person. An. Ch. Ph. (3)-**24**-136-1848. — [84] Riemsdyk. Chem. N. **20**-52-1869. — [85] Chandler-Roberts et Wrightson. Nature **24**-470-1881 ; Ph. Mag. (5)-**11**-295-1881 ; An. Ch. Ph. (5)-**30**-274-1883. — [86] Becquerel. An. Ch. Ph. (3)-**68**-49-1863. — [87] H. Sainte-Claire Deville et Troost. An. Ch. Ph. (5)-**58**-257-1860. — [88] H. Sainte-Claire Deville et Troost. C. R. **90**-775-1880 ; **94**-788-1882. — [89] Violle. C. R. **94**-720-1882. — [90] Callendar.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

916° (Callendar) [90] ; 920° et 918° (D. Berthelot) [91-92]. Au-dessus de sa température d'ébullition, le zinc distille, mais il émet des vapeurs bien au-dessous de cette température et même, d'après Demarçay [93], sa tension de vapeur serait déjà appréciable à 184°.

Mensching et Meyer [94] ont mesuré la densité de vapeur du zinc, à 1400°, par la méthode de V. et C. Meyer; ils ont trouvé 2,41 et 2,36. Biltz [95] a trouvé 2,64 à 1700°. Or la densité théorique, correspondant à la formule Zn, est 2,25. La molécule du zinc en vapeur est donc monoatomique.

Le zinc est d'autant plus ductile et malléable qu'il est plus pur; cette malléabilité croît jusqu'à 100-150° [96], elle décroît ensuite et, à 205°, le métal est devenu cassant et peut être pulvérisé dans un mortier. Vers 150°, le zinc produit, quand on le plie, un bruit analogue au cri de l'étain [97-98]. Ces transformations moléculaires, qui se produisent sous l'influence des variations de température, modifient la densité et la conductibilité électrique du métal [97]. Le coefficient d'élasticité du zinc a été mesuré par Wertheim [99]; sa ténacité est faible, un fil de 1 millimètre de diamètre se rompt sous une charge de 13 kg [99-100]. Il est mou et encrasse la lime.

Propriétés chimiques. — Le zinc se combine énergiquement à la plupart des métalloïdes.

Le fluor produit une vive incandescence en agissant sur le zinc en poudre légèrement chauffé (Moissan) [101]; le chlore, le brome et l'iode dégagent aussi beaucoup de chaleur en s'y combinant, le phénomène thermique est d'autant plus grand que le poids atomique de l'halogène est plus faible; une mince feuille de zinc s'enflamme dans le chlore.

Le zinc ne s'altère sensiblement pas dans l'oxygène ou dans l'air sec, à la température ordinaire, mais, à l'air humide, il se recouvre d'une pellicule grise d'oxyde. Au rouge, ce métal brûle avec une flamme bleuâtre éblouissante, en produisant de l'oxyde de zinc en flocons neigeux, très légers. La poudre de zinc, mélangée avec un corps oxydant, tel que le chlorate de potassium, détone par le choc [102].

Le zinc possède aussi une grande affinité pour le soufre; toutefois, la combinaison est difficile si l'on emploie le métal en grande masse, à cause de la formation d'une couche protectrice de sulfure; elle est, au contraire, très violente, quand on chauffe un mélange intime de poudre de zinc et de soufre, ce mélange détone même sous le choc [103]. Le zinc s'unit aussi au sélénium et au tellure, avec incandescence.

Le phosphore et l'arsenic transforment le zinc fondu en phosphure et

Ph. Mag. (5)-**48**-519-1899. — [91] D. Berthelot. C. R. **131**-380-1900; B. Soc. Ch. (3)-**23**-322-1900. — [92] D. Berthelot. C. R. **134**-705-1902. — [93] Demarçay. C. R. **95**-183-1882. — [94] Mensching et Meyer. Ber. Chem. Gesell. **19**-3295-1886. — [95] Biltz. Z. ph. Chem. **19**-385-1896. — [96] Hobson et Sylvester. An. Ph. Gilbert **24**-404-1806. — [97] Kalischer. Ber. Chem. Gesell. **14**-2747-1881. — [98] Douglas. Chem. N. **43**-203-1881. — [99] Wertheim. An. Ch. Ph. (3)-12-385-1844. — [100] Guyton de Morveau. An. Ch. Phys. **71**-189-1809. — [101] Moissan. Le fluor et ses composés. Paris 209-1900. — [102] Fourcroy et Vauquelin. An. Ch. Phys. **21**-235-1797. — [103] Schwarz. Ber. Chem. Gesell. **15**-2505-1882. — [104] Spring.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

en arséniure ; les vapeurs de zinc et de phosphore se combinent aussi, avec incandescence. La combinaison des corps, en poudre, peut se produire, à la température ordinaire, sous l'influence d'une très forte pression ([104 à 106]).

Le silicium se dissout dans le zinc fondu et s'en sépare, par refroidissement, à l'état cristallisé ([107-108]) ; il ne paraît pas se produire de combinaison. H. Moissan et F. Siemens ont donné les chiffres suivants :

à 600°	Si pour 100	0,06
650°	—	0,15
800°	—	0,92
860°	—	1,62

Le zinc donne des alliages avec la plupart des métaux. La grande affinité de ce métal, pour la plupart des métalloïdes, permet de prévoir l'action qu'il va exercer sur les corps composés.

Les hydracides, gazeux ou dissous, attaquent le zinc avec formation d'un sel haloïde et dégagement d'hydrogène. La poudre de zinc décompose lentement l'eau à froid : $Zn + H^2O = ZnO + H^2$; à l'ébullition, la décomposition est très rapide. Mais le zinc en lames n'est pas attaqué, à froid, même au bout de plusieurs années ([109]), et peu ou pas du tout à l'ébullition ([110]) ; cette différence d'action s'explique par la formation d'une couche protectrice d'oxyde à la surface du métal en lames. Cependant, l'eau ordinaire attaque peu à peu le zinc ([111]). La présence du cuivre facilite la décomposition de l'eau, par suite de la production d'un couple voltaïque dans lequel le zinc est l'élément attaquable ([112]). Le zinc du commerce décompose l'eau à l'ébullition ([113]). Au rouge, la vapeur d'eau est décomposée par le métal ; il se forme un oxyde cristallisé ([114-115]).

L'air humide attaque très lentement le zinc, avec formation d'une couche mince d'oxyde hydraté ; en présence de l'anhydride carbonique, l'attaque par l'air humide est encore très lente ([116]), il se forme un hydrocarbonate basique ([117]). Ces actions sont bien plus rapides en présence du cuivre ([118-119]). L'altération, sous l'influence de l'air et des eaux pluviales, des feuilles de zinc qui forment les toitures, est tout à fait insignifiante ([117]).

L'hydrogène sulfuré attaque le zinc à la température ordinaire, mais l'action s'arrête bientôt, parce qu'il se forme une couche protectrice de sulfure. Si l'on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré sur du zinc en vapeurs, on obtient du sulfure cristallisé (reproduction artificielle de la wurtzite) ([120]).

An. Ch. Ph. (5)-**22**-170-1881 ; B. Soc. Ch. **40**-520-1883. — ([105]) Neel et Clermont. B. Soc. Ch. **40**-51-1883. — ([106]) Friedel. B. Soc. Ch. **40**-526-1883. — ([107]) H. Sainte-Claire et Deville et Caron. C. R. **45**-163-1857 ; **57**-786-1863. — ([108]) Winckler. J. prakt. Chem. **91**-193-1864. — ([109]) Boutigny. An. d'hyg. publ. **17**-290-1857. — ([110]) Cooke. Jahresb. 559-1854. — ([111]) Rocques. B. Soc. Ch. **33**-499-1880. — ([112]) Wilson. An. Ph. Gilbert **14**-258-1803. — ([113]) L'Hôte. C. R. **101**-1155-1885. — ([114]) Regnault. An. Ch. Ph. (2)-**62**-350-1836. — ([115]) H. Sainte-Claire Deville. An. Ch. Ph. (3)-**43**-477-1855. — ([116]) Bonsdorff. An. Ph. Chem. Pogg. **42**-325-1837. — ([117]) Pettenkofer. Jahresb. 788-1856. — ([118]) Reinhold. An. Ph. Gilbert **10**-301-1802. — ([119]) Ritter. An. Ph. Gilbert **2**-80-1799. — ([120]) Lorenz.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

L'ammoniac, en agissant sur le zinc à haute température, donne naissance à un hydrure [121]. L'acide azothydrique est aussi décomposé par ce métal, avec dégagement d'hydrogène [122].

La vapeur de zinc réduit le chlorure de silicium au rouge vif [123].

La solution d'acide sulfureux dissout le métal, avec production de sulfite et d'hydrosulfite (Schutzenberger) [124]. Le zinc *pur* est très difficilement attaqué par l'acide sulfurique étendu, à la température ordinaire; mais cette attaque devient très facile et très rapide si on le met en contact avec une trace d'un autre métal, ou même d'un métalloïde, tels que Cu, Pt, Ag, As, Sb, ou bien si l'on ajoute, à la liqueur, quelques gouttes d'une dissolution d'un sel de ces métaux [115,125]; il se dégage alors de l'hydrogène plus ou moins pur, contenant de l'hydrogène arsénié, si le zinc est arsénifère [126]. Le zinc du commerce se dissout facilement dans l'acide sulfurique parce qu'il contient toujours des métaux étrangers, tels que du fer ou du plomb [127]. Le zinc pur est inattaqué, à froid, non seulement par l'acide sulfurique étendu, mais aussi par l'acide concentré. Il n'en est plus de même, à chaud, et l'attaque croît avec l'élévation de la température; la nature des gaz dégagés dépend alors de la concentration de l'acide : tant que la concentration est supérieure à $SO^4H^2, 2H^2O$ [128], il se dégage de l'anhydride sulfureux et il se dépose du soufre; au-dessous de cette concentration, et jusqu'à celle qui est représentée par $SO^4H^2, 6H^2O$ [128], il se dégage de l'hydrogène sulfuré avec dépôt de soufre; enfin, pour des dilutions plus grandes, on obtient, toujours à chaud, de l'hydrogène mêlé d'un peu d'hydrogène sulfuré. D'après Pattison-Muir et Adie [129], il se produit d'autant moins d'hydrogène sulfuré et d'anhydride sulfureux que le zinc est plus pur; avec du zinc pur et $SO^4H^2 + 10$ ou $12H^2O$, il ne se produirait plus que de l'hydrogène, même à l'ébullition. Certains chimistes [130-131] pensent que le zinc pur est si difficilement attaquable par les acides, parce qu'il se forme sur le zinc une atmosphère d'hydrogène condensé qui empêche une attaque ultérieure de l'acide.

L'action du zinc, sur l'acide sulfurique étendu, ne paraît pas être limitée par la pression [132 à 134]; cependant, l'attaque est d'autant plus lente que l'on opère sous une pression plus élevée. La vitesse de dissolution du métal dans les acides étendus a été étudiée par Ericson-Auren et Palmaer [135].

La présence de solutions salines exerce une influence, tantôt accé-

Ber. Chem. Gesell. **24**-1501-1891. — [121] Beilby et Henderson. J. Chem. Soc. **79**-1245-1901. — [122] Curtius et Darapsky. J. prakt. Chem. (2)-**61**-408-1900. — [123] Beketoff. An. Chem. Pharm. Lieb. **110**-374-1859. — [124] Schutzenberger. B. Soc. Ch. **12**-121-1869; An. Ch. Ph. (4)-**20**-351-1870. — [125] Henrici. An. Ph. Chem. Pogg. **79**-571-1850. — [126] Gladstone et Tribe. Chem. N. **32**-150-1875. — [127] De La Rive. An. Ch. Ph. (2)-**43**-425-1830. — [128] Calvert et Johnson. J. Chem. Soc. (2)-**4**-435-1866. — [129] Pattison-Muir et Adie. J. Chem. Soc. **53**-47-1888. — [130] Weeren. Ber. Chem. Gesell. **24**-1785-1891. — [131] Auren. Z. anorg. Chem. **27**-209-1901. — [132] Cailletet. C. R. **68**-395-1869. — [133] Berthelot. An. Ch. Ph. (4)-**18**-95-1869. — [134] Quincke. An. Ph. Chem. Pogg. **160**-119-1877. — [135] Ericson-Auren et Palmaer. Z. ph. Chem. **39**-1-1901. — [136] Selmi. Gazzet. ch. ital.

[GIRAN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

lératrice, tantôt retardatrice, sur l'attaque du zinc par l'acide sulfurique [136-137]. Le métal amalgamé n'est pas attaqué par les acides [138-139].

Le zinc réduit l'oxyde azoteux en donnant de l'azote, de l'hydrogène et un peu d'ammoniaque, et l'acide azotique avec formation d'oxyde azoteux (qui, lui-même, peut être réduit), d'hydrogène et d'azote (Sabatier et Senderens) [140]. L'acide azotique étendu le dissout sans dégagement gazeux; il se produit de l'azotate d'ammonium et de l'acide azoteux [141-142].

Les acides arsénieux et arsénique sont réduits à l'état d'arséniures. Au rouge, le gaz carbonique est transformé en oxyde de carbone.

Le sulfure de carbone est réduit, avec incandescence, par la poudre de zinc; il se forme du sulfure de zinc et du charbon [143].

Le zinc se dissout lentement dans les dissolutions alcalines avec dégagement d'hydrogène et production d'un zincate soluble [144-145]; les métaux, moins altérables (Fe, Pt, Cu), facilitent cette dissolution. Il déplace les métaux d'un très grand nombre de sels [146 à 148]; cette réaction a été utilisée pour le dosage des métaux [149]. C'est un réducteur énergique : il réduit les acides chromique et permanganique, il change les azotates en azotites [150] et transforme l'anhydride tungstique en tungstène [151]; il réduit aussi les chlorures doubles de sodium et de zirconium [152], de sodium et d'aluminium [153]. La poudre de zinc possède ces propriétés réductrices à un très haut degré, aussi l'emploie-t-on comme réducteur en chimie minérale [145] et surtout en chimie organique [154 à 162]; cependant la poudre de zinc peut agir quelquefois comme oxydant, par l'oxyde qu'elle renferme [163].

Les dissolutions de certains sels alcalins (NaCl; KCl; SO^4K^2, etc.) corrodent assez vite le zinc avec formation de sels doubles de zinc et du métal alcalin [164]; aussi l'eau de mer attaque-t-elle ce métal beaucoup plus rapidement que l'eau pure [165]; d'autres sels alcalins (azotates, phosphates, carbonates) agissent bien plus lentement [166]. Le chlorure d'ammonium dissout le zinc; il se forme un chlorure ammoniacal $ZnCl^2, 2AzH^3$ [167].

11-255-1881. — [137] Ball. J. Chem. Soc. **71**-641-1897. — [138] Grove. C. R. **8**-1025-1839. — [139] D'Almeida. C. R. **68**-442-1869. — [140] Sabatier et Senderens. C. R. **120**-1158-1895. — [141] Montemartini. Gazzet. ch. ital. (1)-**22**-277-1892. — [142] Von Bijlert. Z. ph. Chem. **31**-105-1899. — [143] Schwarz. Ber. Chem. Gesell. **15**-2505-1882. — [144] Langlois. J. Pharm. Ch. (4)-**2**-320-1865. — [145] Vogel. J. prakt. Chem. **14**-107-1858. — [146] Poumarède. C. R. **58**-590-1864. — [147] Lecoq de Boisbaudran. C. R. **82**-1100-1876. — [148] Destrem. C. R. **106**-489-1888. — [149] Villiers et Borg. C. R. **116**-1524-1895; B. Soc. Ch. (3)-**9**-602-1893. — [150] Stahlschmidt. An. Ph. Chem. Pogg. **128**-466-1866. — [151] Delépine. C. R. **131**-184-1900. — [152] Troost. C. R. **61**-109-1865. — [153] Dullo. B. Soc. Ch. **5**-472-1866. — [154] Lorin. C. R. **56**-845-1863. — [155] Sabanejeff. B. Soc. Ch. **27**-446-1877. — [156] Jahn. Ber. Chem. Gesell. **13**-983 et 2107-1880. — [157] Naudin. B. Soc. Ch. **37**-110-1882. — [158] Cotton. B. Soc. Ch. **42**-622-1884. — [159] Lespieau. B. Soc. Ch. (3)-**7**-260-1892. — [160] Ipatief. J. Soc. Ch. Russe **30**-292-1898. — [161] Tommasi et Quesneville. C. R. **76**-496-1873. — [162] Hébert. C. R. **132**-633-1901. — [163] Ossian Aschan. Ber. Chem. Gesell. **30**-657-1897. — [164] Siersch. Sitz. Akad. Wien. **55**-97-1867. — [165] Calvert et Johnson. Chem. N. **11**-171-1865. — [166] Snyders. Ber. Chem. Gesell. **11**-956-1878. — [167] Lorin. C. R. **60**-745-1865. — [168] Colson. C. R. **123**-49-1896.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le zinc agit, à distance, sur la plaque photographique [168].

Propriétés physiologiques. — Les vapeurs de zinc paraissent produire une intoxication lente chez les ouvriers employés dans les fonderies où l'on se sert de ce métal [174-175] et même chez ceux qui travaillent le fil de fer galvanisé [176]; cependant, Sorel [177] estime qu'il n'y a pas d'intoxication dans ce dernier cas.

État allotropique. — Bredig [178] a obtenu du zinc colloïdal, formant une dissolution extrêmement instable, qui s'oxyde rapidement en présence de l'air.

Caractères et analyse. — Les sels de zinc donnent, avec l'hydrogène sulfuré et avec le sulfure d'ammonium, un précipité blanc de sulfure de zinc, insoluble dans le sulfure d'ammonium, soluble dans les acides, sauf dans l'acide acétique. La potasse produit un précipité blanc d'oxyde de zinc hydraté, soluble dans un excès de réactif; les sels ammoniacaux en excès empêchent cette précipitation. Avec les carbonates alcalins, on obtient un précipité blanc de carbonate basique de zinc et, avec le ferrocyanure de potassium, un précipité, également blanc, de ferrocyanure de zinc.

Pour doser le zinc, soit dans ses sels, soit dans ses minerais (après dissolution de ceux-ci dans l'acide chlorhydrique), la méthode la plus employée consiste à les transformer en sulfures, au moyen du sulfure d'ammonium étendu, en présence du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque; le précipité obtenu est lavé, séché et pesé [179 à 186].

H. Rose [187] transforme en sulfures un certain nombre de sels de zinc, en les calcinant en présence du soufre, dans un courant d'hydrogène. On dose aussi quelquefois le zinc, soit à l'état d'oxyde [188 à 190], soit à l'état de phosphate ou de phosphate ammoniacal [191 à 193], soit enfin à l'état de sulfocyanure [194]. Le métal, contenu dans la poudre de zinc, est généralement dosé en mesurant le volume d'hydrogène dégagé sous l'action d'un acide [195-196], ou par la réduction d'une liqueur titrée de bichromate de potassium [197].

— [169] Palagi. C. R. **45**-775-1857. — [170] Berthelot. C. R. **94**-1557-1882; **95**-11-1882. — [174] Tommasi. C. R. **94**-1709-1882; **95**-81-1882. — [172] Bœttger. B. Soc. Ch. **14**-459-1870. — [173] Lesueur. An. Ch. Ph. (5)-**6**-136-1875. — [174] Blandet. C. R. **20**-433-1845. — [175] Becquerel. C. R. **20**-961-1845. — [176] Landouzy et Maumené. C. R. **30**-650-1850. — [177] Sorel. C. R. **30**-743-1850. — [178] Bredig. Chem. Centr. Bl. (1)-**11**-526-1899; (1)-**12**-531-1900. — [179] Zimmermann. An. Chem. Pharm. Lieb. **199**-14-1879. — [180] Hampe. Z. anal. Chem. **17**-362-1878. — [181] A. Carnot. B. Soc. Ch. **32**-161-1879; C. R. **102**-621 et 678-1886. — [182] Riban. C. R. **107**-341-1888; **110**-1196-1890; B. Soc. Ch. **50**-518 et 546-1888; (3)-**4**-116-1890. — [183] Aubin. B. Soc. Ch. (3)-**7**-154-1892. — [184] Terreil. C. R. **45**-652-1857. — [185] Thiel. Z. anorg. Chem. **33**-1-1902. — [186] Meunier. C. R. **124**-1151-1897. — [187] H. Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **110**-120-1860. — [188] Volhard. An. Chem. Pharm. Lieb. **199**-1-1879. — [189] Classen. Ber. Chem. Gesell. **10**-1315-1877; Z. anal. Chem. **16**-471-1877; **18**-190-381 et 397-1879. — [190] Langmuir. J. Am. Chem. Soc. **21**-115-1899. — [191] Dakin. Z. anal. Chem. **39**-273-1900. — [192] Tamm. B. Soc. Ch. **16**-261-1871. — [193] Tamm. Chem. N. **24**-148-1871. — [194] Cohn. Ber. Chem. Gesell. **34**-3502-1902. — [195] Frésénius. Z. anal. Chem. **17**-465-1878. — [196] Beilstein et Jawein. Ber. Chem. Gesell. **13**-947-1880. — [197] Drewsen. Z. anal. Chem. **19**-50-1880. — [198] Schaffner. J. prakt.

[GIRAN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

On a proposé un certain nombre de méthodes pour le dosage volumétrique du zinc. Les liqueurs titrées, le plus souvent employées, sont les dissolutions de sulfure de sodium ([198] à [201]), de ferrocyanure de potassium ([202] à [205]), et de potasse ou de soude ([206] à [208]). Mann ([209]) change le sulfure de zinc en chlorure (par $AgCl$) et dose le chlore volumétriquement; Pouget ([210]) transforme le composé zincifère en sulfure de zinc qu'il titre volumétriquement par l'iode. Pour doser le zinc en poudre, on peut s'en servir pour précipiter un sel de cuivre; on évalue ensuite le cuivre resté dans la dissolution au moyen du protochlorure d'étain ([211] à [214]).

La méthode électrolytique est aussi très employée pour le dosage de certains sels de zinc solubles. La cathode est formée par un creuset de platine dans lequel on met la solution; l'anode, par un autre creuset du même métal, plus petit, placé à l'intérieur du précédent et sur lequel le zinc se dépose ([215] à [226]).

Poids atomique. — Gay-Lussac détermina, le premier, le poids atomique du zinc en transformant ce métal en oxyde et aussi, en mesurant le volume d'hydrogène qui se dégage quand on le dissout dans l'acide sulfurique; ces deux méthodes le conduisirent au nombre 65,56. Berzélius trouva, par la première de ces deux méthodes, 65,58. La décomposition par la chaleur du nitrate ou du sulfate fut utilisée par Jacquelain ([227]), qui a trouvé 66,24. Favre ([228]) dissolvait le zinc dans l'acide chlorhydrique et mesurait l'hydrogène dégagé; il analysa aussi l'oxalate; ces expériences le conduisirent à 66,0.

Erdmann ([229]) se servit de deux méthodes inverses : oxydation du zinc et réduction de l'oxyde; résultat : 65,04. Baubigny ([230]) transformait le sulfate de zinc en oxyde par calcination à très haute température; cette méthode lui a donné 65,354. Marignac ([231]) a trouvé 65,35 par l'analyse du chlorure double $ZnCl^2, 2KCl$. La décomposition de l'acide sulfurique par le zinc, avec mesure de l'hydrogène dégagé, a été employée par

Chem. **73**-410-1858. — ([199]) Henninger. B. Soc. Ch. **17**-112-1872. — ([200]) Clennell. Chem. N. **87**-121-1903. — ([201]) F. Jean. B. Soc. Ch. (3)-**9**-253-1893. — ([202]) Galleti. B. Soc. Ch. **2**-83-1864; **9**-369-1868. — ([203]) Renard. C. R. **67**-450-1868; B. Soc. Ch. **11**-473-1869. — ([204]) Fahlberg. Z. anal. Chem. **13**-379-1874. — ([205]) Stone. J. Am. Chem. Soc. **17**-473-1895. — ([206]) Barthe. B. Soc. Ch. (3)-**13**-82 et 472-1895. — ([207]) Lescœur et Lemaire. B. Soc. Ch. (3)-**13**-880-1895; (3)-**17**-41-1897. — ([208]) Dementieff. J. Soc. Ch. Russe **28**-222-1896. — ([209]) Mann. Z. anal. Chem. **18**-462-1879. — ([210]) Pouget. C. R. **129**-45-1899. — ([211]) Weil. C. R. **103**-1013-1886; **134**-115-1902; B. Soc. Ch. **47**-83 et 877-1887. — ([212]) Kupferschlœger. B. Soc. Ch. **47**-312 et 657-1887; **48**-99-1887. — ([213]) Millot. B. Soc. Ch. **47**-370-1887. — ([214]) F. Jean. B. Soc. Ch. (3)-**9**-258-1893. — ([215]) Riche. C. R. **85**-226-1877; An. Ch. Ph. (5)-**13**-508-1878. — ([216]) Vortmann. B. Soc. Ch. (3)-**12**-520-1894. — ([217]) Mabery. Am. Chem. J. **18**-207-1896. — ([218]) Beilstein et Jawein. Ber. Chem. Gesell. **12**-446-1879. — ([219]) Millot. B. Soc. Ch. **32**-482-1879; **37**-539-1882. — ([220]) Vortmann. Ber. Chem. Gesell. **24**-2749-1891. — ([221]) Reinhard et Ihle. J. prakt. Chem. (2)-**24**-193-1881. — ([222]) Classen et Reis. Ber. Chem. Gesell. **14**-1622-1881. — ([223]) Deros. C. R. **97**-1068-1883. — ([224]) Parodi et Mascazzini. Ber. Chem. Gesell. **10**-1098-1877; Z. anal. Chem. **16**-469-1877; **18**-587-1879. — ([225]) Classen. Ber. Chem. Gesell. **17**-2467-1884. — ([226]) Hollard. B. Soc. Ch. (3)-**29**-266-1903. — ([227]) Jacquelain. C. R. **14**-636-1842; An. Ch. Ph. (3)-**7**-189-1843. — ([228]) Favre. An. Ch. Ph. (3)-**10**-165-1844. — ([229]) Erdmann. An. Chem. Pharm. Lieb. **50**-455-1844. — ([230]) Baubigny. C. R. **97**-906-1883. — ([231]) Marignac. An.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Van der Plaats ([252]) qui a trouvé 65,18 et par Reynolds et Ramsay ([253]) qui sont arrivés au nombre 65,48. Gladstone et Hibbert ([254]) ont déterminé le poids atomique du zinc en appliquant la loi de Faraday; ils ont trouvé 65,30. Richards et Rogers ([255]) sont arrivés au poids atomique 65,40 en transformant le bromure de zinc en bromure d'argent.

Enfin, Morse et Arbuckle ([256]) ont trouvé 65,457 en changeant le zinc en nitrate, puis en oxyde par calcination. En 1898, la commission internationale des poids atomiques ([257]) a adopté le nombre 65,4.

Le zinc est un élément bivalent.

Applications. — Les usages de ce métal sont des plus nombreux. Dans les laboratoires, on l'emploie pour préparer l'hydrogène, pour construire des piles ([169 à 171]) et, à l'état de poudre de zinc, pour effectuer des réductions. L'industrie en utilise de très grandes quantités pour les applications les plus diverses. On en fait des couvertures de toits, des gouttières, des ustensiles domestiques, sauf, cependant, des vases culinaires qui seraient attaqués par l'acide acétique et par le chlorure de sodium en produisant des composés toxiques. La facilité avec laquelle il peut être moulé le fait employer pour l'ornementation. On consomme aussi beaucoup de zinc pour la galvanisation du fer et d'autres métaux ([172]), et pour la fabrication de divers alliages : médailles, monnaie de billon, bronzes, maillechorts et, surtout, laitons de toutes sortes. On a préconisé son emploi pour empêcher l'incrustation des chaudières à vapeur ([175]). Le gris de zinc est employé dans l'industrie à cause de ses propriétés réductrices.

Combinaison du zinc avec l'hydrogène. — L'existence de ce composé est des plus douteuses. Ce serait un gaz qui se produirait dans les diverses circonstances où l'hydrogène prend naissance en présence du zinc ([238–239]). Cameron ([240]) nie son existence.

Combinaisons du zinc et des éléments halogènes. — Chaque halogène forme, avec le zinc, un seul composé, du type ZnX^2. Les sels, ainsi produits, présentent un certain nombre de caractères communs : ils sont décomposés par l'eau (sauf le fluorure) avec formation d'oxychlorures, oxybromures et oxyiodures; ils s'unissent au gaz ammoniac en donnant plusieurs composés définis, aisément dissociables; enfin, ils possèdent une grande tendance à former des sels doubles avec les sels halogénés des autres métaux.

FLUORURE DE ZINC $ZnF^2 = 103,4$ (Zn : 65,25 ; F : 36,75)

Poulenc ([241]) l'a préparé, à l'état cristallisé, en faisant agir de l'acide

Sc. ph. nat. (3)-**10**-5 et 193; An. Ch. Ph. (6)-**1**-289-1884. — ([252]) Van der Plaats. C. R. **100**-52-1885. — ([253]) Reynolds et Ramsay. J. Chem. Soc. **51**-854-1887. — ([254]) Gladstone et Hibbert. J. Chem. Soc. **55**-443-1889. — ([255]) Richards et Rogers. Proc. Am. Acad. **31**-358-1896. — ([256]) Morse et Arbuckle. Am. Chem. J. **20**-195-1898. — ([257]) Landolt, Ostwald et Seubert. Ber. Chem. Gesell. **31**-2762-1898. — ([238]) Ruhland. J. Chem. Ph. Schweigg **15**-418-1815 — ([239]) Leeds. Ber. Chem. Gesell. **9**-1456-1876. — ([240]) Cameron. Jahresb. 181-1860. — ([241]) Poulenc. C. R. **116**-581-1893. — ([242] Marignac. An. Ch. Ph. (5)-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

fluorhydrique anhydre sur du zinc, ou sur le chlorure fondu, ou sur l'oxyde, ou, enfin, sur le fluorure hydraté. Antérieurement, Marignac [242] l'avait obtenu, sous forme de poudre blanche, amorphe, en maintenant à 100° l'hydrate $ZnF^2 + 4H^2O$. On peut encore le préparer par la fusion prolongée du spath fluor pulvérisé avec de la potasse et du sulfate de zinc; on traite ensuite par l'eau, puis on lave le précipité et on le dessèche [243]. Moissan l'a obtenu anhydre par union directe du fluor et du zinc.

A l'état cristallisé, il est formé d'aiguilles peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool (Poulenc). Le fluorure de zinc se combine avec la phénylhydrazine [244]. L'hydrate à $4H^2O$ se précipite quand on ajoute du fluorure de potassium à un sel de zinc dissous, ou bien quand on dissout du zinc ou de l'oxyde de zinc dans l'acide fluorhydrique. Ce sont des cristaux orthorhombiques, solubles dans les acides fluorhydrique, chlorhydrique et azotique étendus, ainsi que dans l'ammoniaque; ils sont peu solubles dans l'eau [242 à 245].

CHLORURE DE ZINC $ZnCl^2 = 136,3$ (Zn : 47,98; Cl : 52,02)

Préparation. — On déshydrate, sous l'action de la chaleur, le chlorure hydraté. Au commencement de l'opération, il se dégage toujours un peu d'acide chlorhydrique avec formation d'oxychlorure [246]; si l'on chauffe ensuite au rouge, il distille du chlorure de zinc pur. On peut aussi le préparer par la distillation sèche d'un mélange de sulfate de zinc et de chlorure de calcium bien secs [247], ou d'un mélange d'oxyde de zinc et de chlorure d'ammonium.

Formation. — 1° Par l'action directe du chlore sur le zinc ou sur l'oxyde de zinc chauffés au rouge [248].

2° Par l'action du zinc, à chaud, sur un chlorure de métalloïde, tel que le chlorure de silicium [249], ou métallique tel que le chlorure de mercure.

Propriétés physiques. — Masse blanche, demi-transparente, molle comme de la cire. Ces propriétés lui avaient fait donner le nom de *beurre de zinc*. $D = 2,755$. Il fond à une température mal déterminée, bout à 730° (Freyer et V. Meyer) [250] et se sublime, au rouge, en aiguilles blanches. $DV_{800} = 4,57$ [251]; DV théorique : 4,70, pour $ZnCl^2$. Nicolo Castaro [252] a aussi trouvé, pour le chlorure de zinc, un poids moléculaire simple. Le chlorure de zinc est très déliquescent et très caustique. Braun [253] a étudié sa résistance électrique; Drossbach [254], son spectre d'absorption.

60-301-1860. — [243] Knobloch. Pharm. Z. **40**-421-1895; Chem. Centr. Bl. **II**-456-1895. — [244] Moitessier. C. R. **127**-722-1898. — [245] Berzélius. An. Ph. Chem. Pogg. **1**-26-1824. [246] J. Davy. J. Chem. Ph. Schweig. **10**-331-1814. — [247] Persoz. J. Pharm. Ch. (5)-**35**-417-1859. — [248]) Cowper. J. Chem. Soc. **43**-153-1883. — [249] Beketoff. Jahresb. 196-1859. — [250] Freyer et V. Meyer. Ber. Chem. Gesell. **25**-622-1892. — [251] V. et C. Meyer. Ber. Chem. Gesell. **12**-1195-1879. — [252] Nicolo Castaro. Gazzet. ch. ital. **28**-II-517-1898. — [253] Braun. An. Ph. Chem. Pogg. **154**-161-1874. — [254] Drossbach. Ber. Chem. Gesell. **35**-91-1902. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Propriétés chimiques. — Chaleur de formation : $Zn + Cl^2 = ZnCl^2_{sol.} + 97\,140^{cal}$ (Berthelot) [253]. A haute température, l'aluminium déplace le zinc dans le chlorure de zinc [256]. La propriété la plus connue de ce sel est son action sur l'eau avec laquelle il se combine très énergiquement et dans laquelle il est très soluble : $ZnCl^2_{sol.} + aq = ZnCl^2_{diss.} + 15\,600^{cal}$ (Thomsen) [257]. Sa dissolution, dans l'eau, est accompagnée d'une dissociation avec formation d'un oxychlorure [258]. Sa grande affinité pour l'eau explique un certain nombre de ses réactions : il déshydrate l'alcool amylique avec mise en liberté d'amylène [259] et il charbonne le bois. Il provoque la saponification des corps gras [260]. Le chlorure de zinc décompose certains composés organiques [261-262]; il forme des combinaisons avec quelques hydrocarbures éthyléniques [263] et avec un certain nombre de bases organiques [264-265]. Kondakoff [266] a effectué les synthèses de plusieurs composés organiques sous l'influence du chlorure de zinc.

CHLORURE DE ZINC HYDRATÉ $ZnCl^2 + H^2O$

Préparation. — On dissout le zinc, son oxyde ou son carbonate, dans l'acide chlorhydrique, et on fait cristalliser la dissolution. Hœpfner [267] transforme les minerais de zinc en sulfite, puis en chlorure par double décomposition au moyen du chlorure de calcium.

Formation. — Cet hydrate prend naissance :

1° Quand on place le chlorure anhydre en présence de l'eau;

2° Quand on traite, par le zinc, les solutions des chlorures métalliques dont les métaux sont déplaçables par le zinc, exemple : le chlorure de cuivre;

3° En faisant agir le sulfate de zinc sur un chlorure pouvant donner un sulfate insoluble, tel que $BaCl^2$ ou $CaCl^2$. Cette réaction réussit, même avec le chlorure de sodium, si l'on opère à 0°; il se dépose alors du sulfate de sodium et le chlorure de zinc reste en solution [268].

Propriétés. — Petits octaèdres, très déliquescents [269], très solubles dans l'eau [270-271], solubles dans l'alcool. Kremers [272] a mesuré les densités des dissolutions de ce sel, et Fouqué [273] leurs indices de réfraction. La solution de chlorure de zinc présente un minimum d'abaissement moléculaire du point de congélation [274-275]. Le chlorure de zinc donne,

[253] Berthelot. Au. Ch. Ph. (5)-**4**-489-1875. — [256] Flavitzky. Ber. Chem. Gesell. **6**-195-1873. — [257] Thomsen. Thermochem. Unters. Leipzig **3**-185-1883. — [258] Perrot. B. Soc. Ch. (3)-**13**-975-1895. — [259] Wurtz. C. R. **56**-1164 et 1246-1863; **57**-392-1863. — [260] Krafft et Tessié du Mottay. C. R. **48**-410-1859. — [261] Étard. C. R. **116**-1136-1893. — [262] Ronmier. C. R. **68**-930-1869. — [263] Kondakoff. J. Soc. Ch. Russe 25-345-439-1893. — [264] Græfinghoff. J. prakt. Chem. **95**-221-1865. — [265] Lachowicz et Bandrowski. Monatsh. Chem. **9**-510-1889. — [266] Kondakoff. J. prakt. Chem. (2)-**48**-467-1893; J. Soc. Ch. Russe 24-309-1892. — [267] Hœpfner. Chem. Centr. Bl. **II**-616-1896. — [268] Kessler. J. Pharm. Ch. (5)-**36**-274-1859. — [269] Schindler. Mag. der Pharm. **31**-167-1830; **36**-43-1831. — [270] Dietz. Ber. Chem. Gesell. **32**-90-1899. — [271] Funk. Ber. Chem. Gesell. **32**-96-1899. — [272] Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **103**-57-1858; **104**-433-1858; **105**-560-1858; **111**-60-1860. — [273] Fouqué. C. R. **44**-121-1857. — [274] Chambers et Frazer. Am. Chem. J. **23**-512-1900. — [275] Biltz. Z. ph. Chem. **40**-185-1902. — [270] Weinland et Schlegel-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

avec le trichlorure d'iode, le composé $2ICl^3, ZnCl^2, 8H^2O$, en fines aiguilles jaunes d'or (276); légèrement chauffé avec de l'oxyde jaune de mercure, il donne des oxychlorures (277-278).

Applications. — La solution de chlorure de zinc est très employée comme désinfectant et comme antiseptique (279).

Autres hydrates du chlorure de zinc. — Ils sont beaucoup moins connus que le précédent. Ce sont : $2ZnCl^2, 3H^2O$; $ZnCl^2, 2H^2O$ et $ZnCl^2, 3H^2O$. On les obtient par cristallisation, à basse température, d'une dissolution de chlorure de zinc (280 à 282). Ce sont des cristaux très hygroscopiques.

Chlorhydrate de chlorure de zinc. — En faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans une dissolution de chlorure de zinc, et en évitant que la liqueur ne s'échauffe, Engel (283) a obtenu deux chlorhydrates de chlorures cristallisés : $(ZnCl^2)^2 + HCl + 2H^2O$ et $ZnCl^2 + HCl + 2H^2O$.

CHLORURES DE ZINC AMMONIACAUX

— $ZnCl^2, AzH^3$. — Le chlorure de zinc anhydre absorbe, à chaud, une molécule de gaz ammoniac (Persoz). On peut aussi préparer ce chlorure ammoniacal en fondant le composé $ZnCl^2, 2AzH^3$, qui perd ainsi la moitié de son ammoniac (284). C'est un composé très stable sous l'action de la chaleur; l'eau le décompose en $ZnCl^2, 2AzH^3$, qui se dissout, et en oxychlorure $ZnCl^2, 6ZnO + 6H^2O$, qui se dépose.

— $ZnCl^2, 2AzH^3$. — C'est le chlorure de zinc-ammonium $(AzH^3)^2Zn, Cl^2$. On le prépare en évaporant lentement les eaux mères qui ont fourni le chlorure $ZnCl^2, 4AzH^3$ (284-285-286).

Mais il prend naissance dans diverses circonstances : il se dépose de la solution obtenue en dissolvant le zinc dans une solution concentrée de chlorure d'ammonium (287); il forme les cristaux qui se déposent sur le zinc de la pile Leclanché (288-289); enfin, le composé $ZnCl^2, 4AzH^3$, chauffé à 150°, se transforme en $ZnCl^2, 2AzH^3$.

Cristaux nacrés, orthorhombiques (285), inaltérables à l'air. Chauffés, ils perdent du gaz ammoniac. Ils sont peu solubles dans l'eau, mais facilement solubles dans le chlorure d'ammonium chaud, d'où ils peuvent cristalliser. André (290) a signalé l'existence de plusieurs hydrates cristallisés de ce corps; ce sont :

— $4(ZnCl^2, 2AzH^3) + H^2O$. — On l'obtient en faisant passer du gaz

milch. Z. anorg. Chem. **30**-454-1902. — (277) André. C. R. **106**-854-1888. — (278) Mailhe. B. Soc. Ch. (3)-**25**-786-1901. — (279) Sucquet. C. R. **18**-481-1844. — (280) Engel. C. R. **102**-1111-1886; B. Soc. Ch. **45**-877-1886. — (281) Lubarsky. Z. anorg. Chem. **18**-587-1898; J. Soc. Ch. Russe (1)-**28**-470-1896. — (282) Dietz. Ber. Chem. Gesell. **32**-90-1899. — (283) Engel. C. R. **102**-1068-1886; B. Soc. Ch. **45**-656-1886. — (284) Kane. An. Ch. Ph. (2)-**72**-290-1839. — (285) Marignac. C. R. **45**-650-1857; An. Min. (5)-**12**-1-1857. — (286) Kwasnick. Ar. der Pharm. (3)-**29**-310-1891. — (287) Rittbausen. J. prakt. Chem. **60**-475-1855. — (288) Priwoznik. An. Ph. Chem. Pogg. **142**-467-1871; Ber. Chem. Gesell. **9**-612-1876. — (289) Davis. Chem. N. **25**-265-1872. — (290) André. An. Ch. Ph. (6)-**3**-84 et

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ammoniac dans une dissolution concentrée et chaude du composé anhydre. Cristaux décomposables par l'eau.

— $5(ZnCl^2, 2AzH^3) + 2H^2O$. — On dissout de l'oxyde de zinc dans une solution concentrée et bouillante de chlorure d'ammonium et on évapore.

— $2(ZnCl^2, 2AzH^3) + H^2O$. — On concentre fortement la liqueur précédente et on fait cristalliser.

— $ZnCl^2, 4AzH^3) + H^2O$. — On fait passer un courant de gaz ammoniac dans une solution concentrée et chaude de chlorure de zinc, jusqu'à redissolution du précipité formé, puis on fait cristalliser ([284]). Si l'on évapore les eaux mères de la précipitation précédente, il se dépose le composé anhydre $ZnCl^2, 4AzH^3$ ([291]). — Feuillets nacrés, insolubles dans l'eau froide, décomposables par l'eau chaude ([290]).

— $ZnCl^2, 5AzH^3 + H^2O$. — On le prépare en saturant, par du chlorure de zinc, une dissolution concentrée et froide d'ammoniaque et traitant par un courant de gaz ammoniac jusqu'à refus. Quand il commence à se former un précipité, on chauffe le liquide jusqu'à dissolution de ce précipité, puis on laisse refroidir. Le chlorure ammoniacal se dépose en octaèdres réguliers (trémies) ([292]). Ces cristaux sont très solubles dans l'eau, mais un excès de ce liquide les décompose en donnant un oxychlorure. A l'air, ils perdent du gaz ammoniac et tombent en déliquescence. Ils se dissolvent dans l'acide chlorhydrique étendu, avec dégagement de chaleur (André) ([293]).

Isambert ([294]) a étudié la dissociation des chlorures ammoniacaux et a mesuré leurs chaleurs de formation.

BROMURE DE ZINC $ZnBr^2 = 225,32$ (Zn : 29,02; Br : 70,97)

Préparation. — On dissout du zinc ou de l'oxyde de zinc ([295]) dans de l'acide bromhydrique et l'on évapore à siccité. La masse solide obtenue contient une certaine quantité d'oxyde de zinc et encore un peu d'eau; on la chauffe au rouge : l'eau se dégage et le bromure de zinc se sublime.

Formation. — 1° Par l'union directe du zinc et du brome. A froid, l'attaque n'est que superficielle; au rouge, la combinaison se produit avec incandescence et le bromure de zinc est sublimé ([296]).

2° En dissolvant du zinc dans de l'eau de brome (Balard) ([297]).

Propriétés. — Aiguilles blanches orthorhombiques, très déliquescentes, fusibles en un liquide jaune clair ou incolore. $D = 3,643$ [Bœdeker ([298]); Kremers ([299])]. $D = 4,219$ (Richards et Rogers) ([300]). $PE = 650°$ (Freyer et V. Meyer) ([301]).

98-1884. — ([291]) Thoms. Ber. Chem. Gesell. **20**-745-1887. — ([292]) Divers. Chem. N. **18**-15-1868. — ([293]) André. C. R. **94**-963-1882. — ([294]) Isambert. C. R. **86**-968-1878. — ([295]) Richards et Rogers. Proc. Am. Acad. **31**-358-1896. — ([296]) Berthemot. J. Pharm. Ch. **14**-610-1828. — ([297]) Balard. J. prakt. Chem. **4**-177-1835. — ([298]) Bœdeker. Jahresb. 17-1860. — ([299]) Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **103**-57-1858; **104**-133-1858; **105**-360-1858; **108**-115-1859; **111**-60-1860. — ([300]) Richards et Rogers. Z. anorg. Chem. **10**-6-1895. — ([301]) Freyer et V. Meyer. Ber. Chem. Gesell. **25**-622-1892. — ([302]) Thomsen. Thermochem.

[GIRAN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Chaleur de formation : $Zn + Br^2$ gaz $= ZnBr^2$ sol $+ 83^{Cal},8$ (Thomsen) ([302]). Kremers ([299]) a mesuré les densités des solutions de bromure de zinc dans l'eau où le sel est très soluble ([270-271]).

L'oxygène attaque le bromure de zinc au rouge; il paraît se former un oxybromure. Les acides le détruisent. Chauffé avec de l'oxyde de mercure, il donne un oxybromure (Mailhe) ([278]). Avec l'éther, il donne un composé instable, fumant à l'air ([305]). Le bromure de zinc donne des combinaisons mixtes avec la phénylhydrazine et d'autres bases organiques ([304]).

On connaît un hydrate de formule $ZnBr^2 + 3H^2O$, que l'on obtient en traitant le carbonate de zinc par une dissolution d'acide bromhydrique; il ne cristallise que par addition d'un cristal de $ZnCl^2 + 3H^2O$ (Lubarsky) ([305]). D'après Dietz ([270]), il existe aussi un hydrate de formule $ZnBr^2 + 2H^2O$.

Bromures de zinc ammoniacaux. — $ZnBr^2, 2AzH^3$. — C'est le bromure de zinc-ammonium. On dissout du bromure de zinc dans une dissolution chaude d'ammoniaque; on évapore et on fait cristalliser par refroidissement. Octaèdres réguliers, anhydres ([306]), contenant une demi-molécule d'eau de cristallisation (André) ([307]). Sous l'action de la chaleur, ils fondent et perdent tout leur gaz ammoniac. L'eau les décompose; à 200°, elle donne naissance à de l'oxybromure ammoniacal $ZnBr^2, 5ZnO, 2AzH^3 + 5H^2O$ (André).

— $ZnBr^2, 8AzH^3 + 2H^2O$. — André l'a préparé en dissolvant du bromure de zinc dans un excès d'ammoniaque refroidie, et évaporant. Cristaux décomposables par l'eau.

— $5ZnBr^2, 10AzH^3 + H^2O$. — Obtenu aussi par André, en faisant passer du gaz ammoniac dans une dissolution concentrée de bromure de zinc, jusqu'à redissolution du précipité, puis évaporant. Fines aiguilles.

— $ZnBr^2, 5AzH^3$. — Il se prépare, comme le chlorure ammoniacal correspondant, en remplaçant le chlorure de zinc par le bromure. Cristaux brillants, dégageant du gaz ammoniac à froid et décomposables par l'eau (André).

IODURE DE ZINC $ZnI^2 = 319,1$ (Zn : 20,50; I : 79,50)

Préparation. — On dissout du zinc ou de l'oxyde de zinc dans de l'acide iodhydrique; ou bien, on fait agir l'iode sur le zinc en présence de l'eau. Il se forme une dissolution d'iodure de zinc que l'on fait cristalliser par évaporation à chaud ou à froid.

Formation. — On l'obtient par l'action de la poudre de zinc sur l'iode [Gay-Lussac; Bodroux ([308])], avec un faible dégagement de chaleur.

Unters. **3**-275-1884. — ([303]) Nicklès. C. R. **52**-870-1861. — ([304]) Moitessier. B. Soc. Ch. (3)-**21**-651-1899. — ([305]) Lubarsky. Z. anorg. Chem. **18**-387-1898; J. Soc. Ch. Russe (1)-**28**-470-1896. — ([306]) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **55**-240-1842. — ([307]) André. C. R. **96**-705-1883; B. Soc. Ch. **39**-598-1883. — ([308]) Bodroux. B. Soc. Ch. (3)-**27**-549-1902. — ([309]) Ram-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Propriétés. — Il cristallise en octaèdres réguliers ([290-309]). D = 4,696.

Chaleur de formation : $Zn + I^2$ gaz $= ZnI^2$ sol. $+ 62\,900$ (Thomsen) ([302]). Ce sel est très déliquescent et très soluble dans l'eau ([270-271]); Kremers ([272]) a mesuré les densités de ses solutions.

A chaud, l'oxygène de l'air déplace tout l'iode, avec formation d'oxyde de zinc; cette oxydation a lieu, même à froid, à la température ordinaire, dans l'air humide.

L'iodure de zinc est décomposé par le peroxyde d'azote, tandis que le chlorure et le bromure ne sont pas altérés par ce gaz ([310]).

L'iodure de zinc se combine avec la phénylhydrazine; il donne aussi, avec ce composé et d'autres bases organiques, des combinaisons mixtes ([311]).

Il existe au moins un hydrate d'iodure de zinc $ZnI^2, 2H^2O$, obtenu par Dietz ([282]). Lubarsky ([281]) dit avoir obtenu aussi l'hydrate $ZnI^2 + 4H^2O$, fusible à — 7°; mais Dietz ([282]) conteste son existence.

Iodures de zinc ammoniacaux. — $ZnI^2, 4AzH^3$. — On les prépare en dissolvant de l'iodure de zinc dans l'ammoniaque et évaporant (Rammelsberg) ([312]). Prismes orthorhombiques, décomposables par la chaleur et par l'eau froide [Rammelsberg, Tassilly ([313])].

— $ZnI^2, 5AzH^3$. — Ce composé a été obtenu par Rammelsberg ([312]), en faisant absorber du gaz ammoniac sec par de l'iodure de zinc sec; la matière se gonfle et se transforme en une poudre blanche, décomposable par l'eau. [Rammelsberg, Tassilly ([313])].

SOUS-OXYDE DE ZINC

On ne connaît pas la composition de la pellicule grise qui recouvre le zinc à la température ordinaire. Berzélius ([314]) la considérait comme étant un sous-oxyde. C'est peut-être, tout simplement, un mélange de métal et d'oxyde.

OXYDE DE ZINC $ZnO = 81,4$ (Zn : 80,34; O : 19,66)

Préparation. — 1° **Oxyde de zinc amorphe.** — La préparation de l'oxyde de zinc est une opération industrielle. Le métal, chauffé à une température voisine de son point d'ébullition, émet des vapeurs qui brûlent à l'air, en produisant de l'oxyde, sous la forme de flocons blancs, très légers, que les alchimistes désignaient sous les noms de *pompholix*, *nihil album* et *lana philosophica*; on l'appelle aujourd'hui *blanc de zinc* ou *blanc de neige* et, quelquefois, *fleurs de zinc*.

Les creusets, qui contiennent le zinc, sont chauffés dans des fours, et disposés de telle sorte que les vapeurs, qui se dégagent, sont entraînées par un courant d'air. Ces vapeurs s'enflamment; l'oxyde produit vient se

MELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. **43**-665-1858. — ([310]) THOMAS. B. Soc. Ch. (3)-**15**-1090-1896. — ([311]) MOITESSIER. C. R. **125**-714-1897; et B. Soc. Ch. (3)-**21**-631-1899. — ([312]) RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. **48**-152-1839; **90**-19-1853. — ([313]) TASSILLY. C. R. **122**-325-1896; B. Soc. Ch. (3)-**15**-345-1896. — ([314]) BERZÉLIUS. An. Ch. **87**-146-1813. — ([315]) DARLINGTON. Chem.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

condenser, d'abord dans une série de tubes réfrigérants, puis dans de grandes chambres de dépôt, portant des cloisons verticales incomplètes, qui forcent les gaz à y effectuer un long parcours. L'oxyde de zinc se dépose à peu près complètement dans les tubes réfrigérants et dans les chambres; on le recueille dans des trémies disposées à cet effet, aux coudes inférieurs des tubes et au bas de chaque compartiment de la chambre de dépôt.

Le produit obtenu contient souvent des parcelles de zinc métallique; on s'en débarrasse par une lévigation rapide à l'eau froide ou chaude. Il renferme aussi les oxydes des métaux étrangers contenus comme impuretés dans le zinc; pour avoir un oxyde pur, il convient d'employer du zinc distillé.

Darlington ([315]) a proposé de transformer directement en oxyde les minerais de zinc pauvres. Ces minerais, mélangés avec du charbon, sont soumis à un grillage; les vapeurs de zinc brûlent au fur et à mesure qu'elles se dégagent. La calcination du sulfate de zinc, avec du carbonate de sodium, donne un mélange de sulfate de sodium et d'oxyde de zinc, qu'un lavage à l'eau sépare facilement ([316]).

Dans certaines opérations industrielles, dans les hauts fourneaux en particulier, si les minerais employés contiennent de la blende, il se produit du zinc qui brûle, et l'oxyde formé va se condenser à la sortie de l'appareil. On appelle *cadmie* cet oxyde impur; il contient, parfois, beaucoup d'oxyde de zinc ([317]). Ces cadmies se produisent en grande quantité dans les usines à zinc, lorsqu'une partie des vapeurs métalliques échappent à la condensation et s'enflamment.

Dans les laboratoires, on prépare l'oxyde de zinc par calcination de l'hydrate précipité, du carbonate ou de l'azotate.

L'hydrate et le carbonate donnent de l'oxyde amorphe tandis que celui qui provient de l'azotate est cristallin ([318]).

On peut aussi réduire le sulfate de zinc par le charbon, à 650° : $SO^4Zn + C = ZnO + SO^2 + CO$. (Hampe et Schnabel) ([319]).

2° **Oxyde de zinc cristallisé.** — Nous avons vu que cet oxyde cristallisé se trouve dans la nature; c'est la *zincite* ou *zinc rouge*. Il a été reproduit artificiellement par plusieurs expérimentateurs :

Sidot ([320]) chauffe, au rouge blanc, de l'oxyde de zinc amorphe dans un courant d'oxygène; l'oxyde, légèrement volatil à cette température, se sublime et va se condenser, à l'état cristallisé, dans les parties moins chaudes de l'appareil.

H. S. C. Deville ([321]) faisait passer un courant *lent* d'hydrogène sur de l'oxyde amorphe fortement chauffé. Dans cette expérience, la production d'oxyde cristallisé doit être expliquée par un phénomène de volatilisation

Centr. Bl. 957-1863. — ([316]) Brunner. Polyt. J. Dingler **150**-376-1858. — ([317]) Anthon. J. prakt. Chem. **9**-4-1836. — ([318]) Brügelmann. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-**2**-466-1877; **4**-285-1878; Z. anal. Chem. **19**-283-1880. — ([319]) Hampe et Schnabel. Chem. Centr. Bl. **II**-880-1897. — ([320]) Sidot. C. R. **69**-202-1869. — ([321]) H. Sainte-Claire Deville. An. Ch. Ph. (3)-**43**-477-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

apparente, car on n'obtient rien avec un courant rapide d'hydrogène.

On peut encore préparer de l'oxyde cristallisé en faisant passer un courant de vapeur d'eau sur du zinc (Regnault) ou sur du chlorure de zinc (Daubrée)[322] chauffés au rouge.

Gorgeu[323] a reproduit artificiellement la zincite, soit en calcinant, avec des précautions particulières, le sulfate ou l'azotate de zinc, soit en grillant le fluorure en présence d'un excès de fluorure de potassium.

L'oxyde amorphe, volatilisé au four électrique, se sublime en longues aiguilles transparentes (Moissan)[324].

L'oxyde de zinc cristallisé se rencontre parfois dans le col des cornues où l'on distille le zinc[325]; les cadmies en contiennent fréquemment[326 à 328].

Propriétés physiques. — 1° **Oxyde amorphe.** — Corps blanc, qui devient légèrement jaune à chaud et reprend sa couleur primitive par le refroidissement[329]. Il est infusible et très légèrement volatil au rouge blanc. $D = 5,47$. Chauffé au rouge vif, il devient phosphorescent.

2° **Oxyde cristallisé.** — Les cristaux, naturels ou artificiels, d'oxyde de zinc, appartiennent au système hexagonal. Les cristaux artificiels sont jaunes, tandis que la zincite est rouge. $D = 5,60$ à $6,20$.

Propriétés chimiques. — La chaleur dégagée par la réaction : $Zn_{sol} + O = ZnO_{sol}$ a été mesurée par un certain nombre de chimistes, qui ont trouvé : $+ 84\,800^{cal}$ (Dulong)[330]; $+ 85\,860^{cal}$ (Andrews)[331]; $+ 84\,250^{cal}$ (Favre et Silbermann)[332]; Ditte[333] a obtenu des nombres compris entre $+ 88\,510^{cal}$ et $+ 85\,510^{cal}$, suivant l'origine de l'oxyde; enfin De Forcrand[334] est arrivé à des résultats qui varient de $+ 82\,970^{cal}$ à $+ 84\,700^{cal}$, la chaleur de formation de chaque oxyde étant d'autant plus grande qu'il a été préparé à une température plus élevée.

L'oxyde de zinc est difficilement réductible par l'hydrogène; la réduction commence à devenir sensible au rouge. Le fluor n'attaque pas l'oxyde de zinc à froid, mais il le décompose à 500° (Moissan). Vers 700°, le chlore transforme cet oxyde en chlorure de zinc et oxygène, le soufre le détruit en donnant du sulfure de zinc et de l'anhydride sulfureux et les vapeurs de phosphore en produisant des phosphures[335].

Le carbone le réduit, au rouge vif, en zinc et en oxyde de carbone[336-337]. L'oxyde de zinc est réductible par les métaux facilement

1855. — [322] Daubrée. C. R. **39**-135-1854. — [323] Gorgeu. B. Soc. Ch. **47**-146-1887. — [324] Moissan. C. R. **115**-1034-1892; B. Soc. Ch. (3)-**9**-172 et 955-1893. — [325] Laurent et Holms. An. Ch. Ph. (2)-**60**-330-1835. — [326] Miller. Ph. Mag. (4)-**16**-292-1858. — [327] Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **64**-187-1845. — [328] Von Rath. An. Ph. Chem. Pogg. **122**-406-1864; **144**-580-1871. — [329] Herz. Z. anorg. Chem. **28**-342-1901. — [330] Dulong. An. Ch. Ph. (3)-**37**-444-1853. — [331] Andrews. An. Ph. Chem. Pogg. **75**-244-1848. — [332] Favre et Silbermann. An. Ch. Ph. (3)-**37**-441-1853. — [333] Ditte. C. R. **72**-762 et 858-1871; **73**-108 et 111-1871. — [334] De Forcrand. An. Ch. Ph. (7)-**27**-26-1902; C. R. **134**-1426 et 1544-1902. — [335] Hvosleff. An. Chem. Pharm. Lieb. **100**-99-1856. — [336] Clément et Desormes. An. Ch. **39**-26-1801. — [337] Boudouard. B. Soc. Ch. (3)-**25**-282-1901. — [338] Stavenhagen

[GIRAN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

oxydables, tels que le potassium, le fer et l'aluminium (338). L'anhydride sulfureux est sans action (339).

L'oxyde de carbone le réduit très difficilement et à très haute température, en donnant de l'anhydride carbonique (337).

L'oxyde de zinc est complètement insoluble dans l'eau et soluble dans la plupart des acides, ainsi que dans la potasse, la soude et l'ammoniaque (340). Il donne, avec le sulfammonium, des cristaux jaunes orangés, déliquescents (Moissan) (341).

Applications. — Le blanc de zinc peut remplacer la céruse en peinture. Cette substitution, proposée depuis longtemps par un certain nombre de chimistes et d'industriels [Courtois, Guyton de Morveau (342), Mathieu (343), Leclaire (344), Livache (345), Breton (346)] tend à se généraliser de plus en plus, à cause de l'innocuité (347) de l'oxyde de zinc et aussi parce que ce corps ne noircit pas, comme la céruse, au contact des vapeurs sulfhydriques. On emploie fréquemment, en peinture, un composé connu sous le nom de *lithopone*; c'est un mélange d'oxyde de zinc, de sulfure de zinc et de sulfate de baryum (348). L'oxyde de zinc est aussi utilisé pour la coloration du verre et de la porcelaine et pour polir le verre (349).

HYDRATES D'OXYDE DE ZINC

— $Zn(OH)^2$. — On précipite un sel de zinc, de préférence l'azotate, par de la potasse en quantité légèrement insuffisante; un léger excès d'alcali donnerait un produit moins pur, un plus grand excès le dissoudrait. Le précipité est lavé à l'eau chaude et desséché dans l'air sec, puis à l'étuve à 160°. Cette dessiccation est très longue et très pénible; le corps que l'on obtient ainsi contient toujours un peu plus d'eau que ne l'exigerait la formule $Zn(OH)^2$ (De Forcrand) (350). L'hydrate ainsi préparé est amorphe. On peut l'obtenir, à l'état cristallisé, en plongeant une lame de zinc dans une dissolution concentrée d'ammoniaque, en présence de tournure de fer. Le zinc s'oxyde seul et se dépose très lentement, sous la forme d'une infinité de petits cristaux orthorhombiques, très brillants, à la surface des métaux ou sur les parois du flacon [Runge (351); Nicklès (352); Cornu (353); Morel (354)].

La composition de ces cristaux répond exactement à la formule $Zn(OH)^2$ (De Forcrand) (350). Ville (355) a aussi obtenu de l'hydrate de zinc cristallisé, en traitant le carbonate de zinc par la potasse.

Propriétés. — La densité de l'oxyde cristallisé est : D = 2,677 (Nicklès).

et Schuchard. Ber. Chem. Gesell. **35**-909-1902. — (339) Schiff. An. Chem. Pharm. Lieb. **117**-92-1861. — (340) Prescott. Chem. N. **42**-30-1880. — (341) Moissan. B. Soc. Ch. (3)-**27**-652-1902. — (342) Guyton de Morveau. Mémoires de l'Académie de Dijon, 1783. — (343) Mathieu. C. R. **20**-1492-1845. — (344) Leclaire. C. R. **28**-151 et 268-1849. — (345) Livache. C. R. **132**-1230-1901. — (346) Breton. C. R. **136**-1446-1903. — (347) Flandin. C. R. **30**-571-1850. (348) Coffignier. B. Soc. Ch. (3)-**27**-829 et 943-1902. — (349) Pohl. Polyt. J. Dingler. **157**-204-1860. — (350) De Forcrand. C. R. **135**-56-1902; An. Ch. Ph. (7)-**27**-26-1902. — (351) Runge. An. Ph. Chem. Pogg. **16**-129-1829. — (352) Nicklès. An. Ch. Ph. (3)-**22**-31-1848. — (353) Cornu. Rap. de Ch. pur. 64-1863. — (354) Morel. B. Soc. Min. **15**-9-1891. — (355) Ville.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Chaleur de formation : $ZnO + H^2O_{liq} = Zn(OH^2)^2_{sol} - 2750^{cal}$ (Thomsen) (356); $+ 4320^{cal}$ (Massol) (357); $+ 2190^{cal}$ (De Forcrand) (350).

L'oxyde amorphe ou cristallisé perd son eau au rouge vif et se transforme en ZnO. Les acides et les alcalis dissolvent très facilement l'oxyde amorphe (358 à 361), difficilement l'oxyde cristallisé.

Les dissolutions alcalines précipitent spontanément de l'oxyde qui, ensuite, ne se dissout plus que difficilement dans les alcalis (362).

— $Zn(OH)^2 + H^2O$. — Il se produit quand on abandonne à elle-même, pendant plusieurs jours, une solution saturée d'oxyde de zinc dans la soude. C'est un corps incolore, bien cristallisé en octaèdres réguliers (363).

PEROXYDES DE ZINC

En 1818, Thénard (364) annonça que l'hydrate d'oxyde de zinc précipité, traité à froid par de l'eau oxygénée, pouvait se suroxyder. Depuis, ce résultat a été confirmé qualitativement par Haass (365) et par Kouriloff (366); mais les analyses de ces chimistes les ont conduits à attribuer au peroxyde de zinc des formules différentes : Haass a trouvé Zn^5O^8, et Kouriloff Zn^2O^3, H^2O ou $Zn(OH)^2 + ZnO^2$.

De Forcrand (367) a repris l'étude de ces peroxydes et est arrivé à la conclusion qu'il existe 4 composés qui peuvent être considérés, soit comme des hydrates de peroxyde de zinc, soit comme des combinaisons d'addition formées par l'eau oxygénée avec le protoxyde anhydre ou hydraté; cette dernière hypothèse lui paraît être la plus probable. Les formules de ces 4 composés sont, dans ces deux hypothèses :

$Zn^4O^7 + 4H^2O$	ou	$Zn^4O^4, H^2O + 3H^2O^2$
$ZnO^2 + 2H^2O$	ou	$ZnO, H^2O + H^2O^2$
$Zn^3O^5 + 3H^2O$	ou	$Zn^3O^3, H^2O + 2H^2O^2$
$Zn^3O^6 + 2H^2O$	ou	$Zn^3O^3 + 2H^2O^2$.

Oxyde de zinc ammoniacal $3ZnO, 4AzH^3 + 12H^2O$. — Il se forme quand on dissout le zinc ou l'oxyde de zinc dans une dissolution aqueuse d'ammoniaque [Runge (351); Schindler].

OXYCHLORURES DE ZINC

Quand on évapore à siccité une solution de chlorure de zinc, il se dégage de l'acide chlorhydrique et il se forme de l'oxyde qui s'unit au chlorure inaltéré pour former des oxychlorures.

Ces oxychlorures prennent encore naissance dans un certain nombre de circonstances. On en a signalé un assez grand nombre, mais plusieurs

C. R. **101**-575-1885. — (356) Thomsen. Thermochem. Unters. **3**-274-1884. — (357) Massol. B. Soc. Ch. (3)-**15**-1105-1896. — (358) Herz. Z. anorg. Chem. **28**-474-1901. — (359) Sélivanof. J. Soc. Ch. Russe **34**-13-1902. — (360) Herz. Z. anorg. Chem. **30**-280-1902. — (361) Rubenbauer. Z. anorg. Chem. **30**-33-1902. — (362) Hantzsch. Z. anorg. Chem. **30**-289 et 338-1902. — (363) Becquerel. An. Chem. Pharm. Lieb. **94**-358-1855. — (364) Thénard. An. Ch. Ph. (2)-**9**-55-1818. — (365) Haass. Ber. Chem. Gesell. **17**-2249-1884. — (366) Kouriloff. An. Ch. Ph. (6)-**23**-429-1891; C. R. **137**-618-1903. — (367) De Forcrand. An. Ch. Ph. (7)-**27**-26-1902; C. R. **134**-

[GIRAN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

d'entre eux ne sont, sans doute, que des mélanges. Ces composés sont, en effet, incristallisables (sauf un) et difficiles à purifier. Ceux qui paraissent être les mieux définis sont les suivants :

$2ZnCl^2, 5ZnO + 11H^2O$; $2ZnCl^2, 5ZnO + 26H^2O$; $ZnCl^2, 5ZnO + 2H^2O$; $ZnCl^2, 6ZnO + 10H^2O$ et $ZnCl^2, 9ZnO + 14H^2O$.

— $2ZnCl^2, 5ZnO + 11H^2O$. — André[368] l'a préparé en traitant une dissolution chaude de chlorure de zinc par de l'oxyde jaune de mercure. Cet oxychlorure, lavé à l'alcool et séché sur du papier, se change en un autre oxychlorure $ZnCl^2, 4ZnO + 6H^2O$.

— $2ZnCl^2, 5ZnO + 26H^2O$. — Il a été obtenu par André[369] en traitant, par de l'oxyde de zinc, une dissolution de chlorure; il se forme un précipité que l'on dissout, à chaud, dans une solution de chlorure d'ammonium; l'oxychlorure se dépose par le refroidissement. C'est une poudre blanche, amorphe.

L'eau froide le transforme en un autre oxychlorure $ZnCl^2, 4ZnO + 11H^2O$.

— $ZnCl^2, 5ZnO + 2H^2O$. — On dissout l'oxyde de zinc dans une solution chaude de chlorure de zinc; l'oxychlorure se dépose, par refroidissement, en petits octaèdres nacrés ou en poudre blanche, amorphe[370]. On peut aussi l'obtenir, à l'état amorphe, en précipitant le chlorure de zinc par une quantité insuffisante d'ammoniaque et abandonnant à lui-même le précipité, avec son eau mère; alors il a pour formule $ZnCl^2, 5ZnO + 4H^2O$ (Kane) ou $ZnCl^2, 5ZnO + 5H^2O$ (André), et se transforme en $ZnCl^2, 5ZnO + 2H^2O$ à 100°. Mailhe[371] a obtenu l'hydrate à $5H^2O$ en traitant une dissolution de chlorure de zinc par l'hydrate de nickel ou par l'oxyde mercurique.

— $ZnCl^2, 6ZnO + 10H^2O$. — Il se précipite, quand on ajoute de l'ammoniaque à une solution de chlorure de zinc jusqu'à redissoudre une portion du précipité formé (Kane)[372]. Il se forme aussi par l'action de l'eau sur les chlorures ammoniacaux $ZnCl^2, 2AzH^3$ et $ZnCl^2, 4AzH^3$ (Kane). Avec ce dernier chlorure ammoniacal, André[369] a obtenu non pas l'oxychlorure ci-dessus, mais un autre dont la formule serait $ZnCl^2, 8ZnO + 10H^2O$. C'est une poudre blanche, qui abandonne $4H^2O$ à 80°; au rouge, elle perd de l'eau et du chlorure de zinc et laisse un oxychlorure encore plus basique. Elle est insoluble dans l'eau.

— $ZnCl^2, 9ZnO + 14H^2O$. — Kane[372] le prépare en ajoutant de la potasse à une solution de chlorure de zinc, jusqu'à réaction alcaline.

On peut aussi l'obtenir en évaporant une dissolution de chlorure de zinc, à consistance sirupeuse, et reprenant par l'eau; l'oxychlorure se dépose; mais, dans ce cas, il ne possède que 3 molécules d'eau de cristallisation (Schindler).

D'après André, le précipité obtenu par cette dernière méthode, séché

601-1902; **135**-103-1902; **138**-129-1904. — [368] André. C. R. **106**-854-1888. — [369] André. C. R. **94**-1524-1882. — [370] Schindler. Mag. de Pharm. **36**-45-1831. — [371] Mailhe. B. Soc. Ch. (5)-**25**-786-1901 ; **27**-651 1902. — [372] Kane. An. Ch. Ph. (2)-**72**-296-1839. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

à froid, dans le vide, a pour formule $ZnCl^2, 5H^2O + 8H^2O$; Perrot [375] confirme ce résultat, mais avec $6H^2O$ seulement. Habermann [374] a signalé l'existence d'un autre oxychlorure $2ZnCl^2, 9ZnO + 12H^2O$ et Bunsen [373] a indiqué la production d'oxychlorure de zinc dans l'action du chlorure d'ammonium sur l'oxyde de zinc, à la température de fusion du zinc.

Applications. — Les oxychlorures de zinc sont employés en peinture (Sorel) [376]. Ils possèdent la propriété de durcir très vite, ce qui les a fait utiliser comme stuc (Sorel), comme lut pour les appareils de chimie (Tollens) et comme mastic dentaire [377]. La dissolution d'oxychlorure de zinc, obtenue par l'ébullition d'une solution de chlorure de zinc avec de l'oxyde de zinc, a été utilisée comme réactif par Persoz pour séparer la soie, qu'elle dissout, du coton et autres fibres végétales, qu'elle n'attaque pas.

Oxychlorures de zinc ammoniacaux. — Ils ont été étudiés par André [378] qui a isolé les six composés suivants :

$$6ZnCl^2, ZnO, 12AzH^3 + 4H^2O; \quad 4ZnCl^2, ZnO, 8AzH^3 + 2H^2O;$$
$$5ZnCl^2, 2ZnO, 10AzH^3 + 7H^2O; \quad 6ZnCl^2, 3ZnO, 10AzH^3 + 3H^2O;$$
$$ZnCl^2, 2ZnO, 2AzH^3 + 3H^2O; \quad ZnCl^2, 3ZnO, 2AzH^3 + 5H^2O.$$

Le dernier avait déjà été obtenu par Allan [379]. André les a préparés, soit en dissolvant du chlorure de zinc anhydre dans une dissolution ammoniacale concentrée, soit en traitant, par l'eau, les chlorures ammoniacaux, soit, enfin, en dissolvant de l'oxyde de zinc dans une solution de chlorure de zinc et de chlorure d'ammonium.

Par concentration des eaux mères qui ont laissé déposer certains des composés précédents, André a obtenu deux chlorures doubles basiques de zinc et d'ammonium cristallisés :

$$2ZnCl^2, ZnO, 8AzH^4Cl \quad \text{et} \quad 3ZnCl^2, ZnO, 10AzH^4Cl.$$

Hypochlorite de zinc. — On ne connaît que sa dissolution, que l'on prépare en dissolvant de l'oxyde de zinc dans une solution d'acide hypochloreux (Balard) ou dans de l'eau de chlore (Grouvelle) [380]. Cette liqueur décolore l'indigo; si on l'évapore, elle se décompose.

Chlorate de zinc. — On prépare la dissolution de chlorate de zinc en dissolvant le carbonate dans de l'acide chlorique [381], ou bien par double décomposition entre le sulfate de zinc et le chlorate de baryum. Henry [383] fait passer un courant de fluorure de silicium sur du carbonate de zinc en suspension dans l'eau; il se forme du fluosilicate de zinc soluble. Cette dissolution est traitée par du chlorate de potassium; on sépare, par filtration, le chlorate de zinc soluble du fluosilicate de potas-

[375] Perrot. B. Soc. Ch. (3)-**13**-975-1895. — [374] Habermann. Monatsh. Chem. **5**-432-1884. — [373] Bunsen. An. Chem. Pharm. Lieb. **146**-265-1868. — [376] Sorel. C. R. **46**-454-1858. — [377] Feichtinger. Polyt. J. Dingler **150**-78-1858. — [378] André. Thèse. Paris 24-1884. — [379] Allan. An. Chem. Pharm. Lieb. **60**-107-1846. — [380] Grouvelle. An. Ch. Ph. (2)-**17**-37-1821. — [381] Vauquelin. An. Ch. Ph. **95**-113-1815. — [383] Henry. J. Pharm. Ch. **25**-269-1839. — [384] Sérullas. An. Ch. Ph. (2)-**46**-305-1831. — [385] André. C. R. **96**-705-1883; B.

[GIRAN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

sium qui s'est précipité. La dissolution, évaporée en présence de l'acide sulfurique, donne une masse cristalline, très déliquescente.

Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, fusible à 60° et décomposable à 100° en chlore, oxygène, eau et oxyde de zinc. Des analyses incomplètes de Wächter (382) paraissent devoir lui attribuer la formule $(ClO^3)^2Zn + 6H^2O$.

Perchlorate de zinc $(ClO^4)^2Zn$. — On le prépare par double décomposition, soit entre le perchlorate de baryum et le sulfate de zinc (384), soit entre le perchlorate de potassium et le fluosilicate de zinc (385). La liqueur, évaporée à consistance sirupeuse, laisse déposer, à chaud, des prismes déliquescents, solubles dans l'alcool.

Oxybromures de zinc. — Ils ont été étudiés par André (385) qui en a isolé trois.

— $ZnBr^2, 4ZnO + 15H^2O$. — On le prépare en ajoutant de l'oxyde de zinc à une dissolution chaude de bromure et laissant refroidir : l'oxybromure se dépose sous la forme de lamelles nacrées. On l'obtient aussi en chauffant du bromure et de l'oxyde de zinc avec une dissolution concentrée de bromure d'ammonium. Il constitue alors une poudre blanche et ne renferme plus que $10H^2O$. Enfin, on peut encore préparer ce même oxybromure par la précipitation incomplète du bromure de zinc par l'ammoniaque; il contient alors $19H^2O$.

— $ZnBr^2, 5ZnO + 6H^2O$. — On chauffe, à 200°, une solution concentrée de bromure de zinc avec de l'oxyde de zinc. Petits cristaux brillants.

— $ZnBr^2, 6ZnO + 35H^2O$. — Il se produit par un lavage, à l'eau froide, du composé $ZnBr^2, 4ZnO + 10H^2O$.

Oxybromure de zinc ammoniacal. — André en a préparé un seul, $ZnBr^3, 3ZnO, 2AzH^3 + 5H^2O$, en décomposant par l'eau, à 200°, du bromure de zinc-ammonium. Écailles légères, très brillantes.

Bromate de zinc $(BrO^3)^2Zn + 6H^2O$. — On dissout de l'oxyde de zinc dans de l'acide bromique; par évaporation, le sel cristallise en cubo-octaèdres, efflorescents dans le vide sec. Ces cristaux fondent à 100° et se déshydratent complètement à 200°; au-dessus de cette température, ils se décomposent (386).

Bromate de zinc ammoniacal $(BrO^3)^2Zn, 2AzH^3 + 3H^2O$. — Il a été préparé par Rammelsberg (386) en ajoutant de l'ammoniaque à une dissolution de bromate de zinc. Cristaux déliquescents et altérables à l'air.

Oxyiodures de zinc. — Quand on traite une dissolution d'iodure de zinc par de la potasse ou par de l'oxyde de zinc (387), il se précipite des poudres blanches qui paraissent être des oxyiodures. Tassilly (515) a repris l'étude de ces composés; il a obtenu des corps cristallisés de formules $ZnI^2, 9ZnO + 24H^2O$, et $ZnI^2, 5ZnO + 11H^2O$.

Iodate de zinc $(IO^3)^2Zn + 2H^2O$. — On prépare ce sel par double

Soc. Chim. **39**-598-1883. — (386) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **52**-90-1841. — (387) Müller, J. prakt. Chem. **26**-441-1842. — (388) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **44**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

décomposition entre l'iodate de sodium et le sulfate de zinc; l'iodate de zinc, peu soluble, se dépose par évaporation[388].

Poudre blanche, cristalline, décomposable, au rouge, en iode, oxygène et oxyde de zinc, avec sublimation d'un peu d'iodure de zinc.

Iodate de zinc ammoniacal $3(IO^3)^2Zn, 8AzH^3$. — Cristaux facilement altérables à l'air, obtenus par Rammelsberg [386] en dissolvant de l'iodate de zinc dans l'ammoniaque et évaporant.

Periodates de zinc. — Les periodates de zinc ont été étudiés par Rammelsberg [389] et par Langlois [390], qui en ont décrit plusieurs. Ces sels sont tous basiques; quelques-uns d'entre eux sont probablement des mélanges.

— $(IO^4)^2Zn, ZnO + 6H^2O$. — Préparé par Rammelsberg en dissolvant l'oxyde de zinc dans l'acide periodique.

— $(IO^4)^2Zn, 3ZnO + H^2O$. — Langlois l'a obtenu en traitant le carbonate de zinc par l'acide periodique. Ce sel, dissous dans excès d'acide periodique, et soumis à l'évaporation lente, laisse déposer de petits cristaux de $2(IO^4)^2Zn, ZnO + 7H^2O$.

— $2(IO^4)^2Zn, 3ZnO + 14H^2O$. — On l'obtient par double décomposition entre le sulfate de zinc et le periodate de sodium (Rammelsberg).

— $2(IO^4)^2Zn, 7ZnO + 12H^2O$. — Il se précipite, à l'état de poudre blanche, quand on ajoute de l'ammoniaque aux eaux mères du précédent (Rammelsberg).

SULFURE DE ZINC $ZnS = 97,46$ (Zn : 67,10; S : 32,89)

Nous avons déjà signalé l'existence du sulfure de zinc comme composé naturel (blende ou wurtzite).

Préparation. — 1° **Sulfure amorphe.** — On peut sulfurer directement le métal, mais il faut employer un mélange intime de poudre de zinc et de fleur de soufre. Ce mélange est très combustible et peut même détoner sous le choc; quand on l'enflamme, il brûle avec une flamme verte et se transforme en sulfure de zinc [391]. Le métal, en fragments, n'est que très difficilement attaqué, et l'attaque est toujours superficielle.

On prépare facilement du sulfure de zinc en chauffant de l'oxyde, du sulfate ou du carbonate, avec du soufre [392]. La réduction, au rouge vif, du sulfate de zinc par le charbon, et la déshydratation du sulfure, obtenu par précipitation, donnent aussi du sulfure de zinc, mais la première de ces deux réactions n'est jamais complète et la seconde donne un sulfure mélangé d'oxyde.

2° **Sulfure cristallisé.** — La blende n'a pas été reproduite artificiellement; cependant, De Sénarmont [393], en chauffant du sulfure de zinc

563-1838. — [389] Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **134**-513-1868; Ber. Chem. Gesell. **1**-151-1868. — [390] Langlois. An. Ch. Ph. (3)-**34**-257-1852. — [391] Lorenz. Ber. Chem. Gesell. **24**-1501-1891. — [392] Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **110**-120-1860. — [393] De Sénarmont. An. Ch. Ph. (3)-**32**-129-1851. — [394] H. Sainte-Claire Deville et Troost. C. R. **52**-

[GIRAN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

dans une solution d'hydrogène sulfuré, sous pression, a obtenu de très petits cristaux, qu'il n'a pas déterminés, mais qu'il croit être de la blende.

On a pu préparer de la wurtzite par plusieurs méthodes. Henri Deville et Troost ([394]) fondent un mélange de sulfate de zinc, de sulfure de baryum et de fluorure de calcium; les cristaux de wurtzite hexagonaux se trouvent dans la scorie fondue.

Plus généralement, la wurtzite prend naissance toutes les fois que le sulfure de zinc est porté au rouge blanc; cette cristallisation paraît due à un phénomène de volatilisation apparente, produit par une légère dissociation du sulfure, à ces hautes températures, et à sa formation aux températures un peu moins élevées. C'est à ce mode général de formation que se rattachent les procédés suivants de préparation de la wurtzite :

a) Calcination à très haute température ([395]) ou au four électrique (Mourlot) ([396]) du sulfure de zinc amorphe ou de la blende pulvérisée. Hautefeuille ([396 a]) chauffait le sulfure amorphe en présence de l'alumine calcinée.

b) Calcination, au rouge blanc, du sulfure de zinc dans un courant lent d'hydrogène (Deville et Troost) ([394]), d'azote, d'anhydride sulfureux ou d'hydrogène sulfuré (Sidot) ([397]). Les cristaux, ainsi préparés, sont phosphorescents.

c) Action des vapeurs de soufre sur l'oxyde de zinc amorphe, fortement chauffé (Sidot) ([397]).

d) Action de l'hydrogène sulfuré sur les vapeurs de chlorure de zinc, au rouge vif ([398]). Cette méthode ne donne pas toujours de bons résultats ([399]).

e) Enfin Viard ([400]) a obtenu du sulfure de zinc cristallisé, en faisant passer de la vapeur de chlorure de zinc sur certains sulfures métalliques, en particulier sur le protosulfure d'étain.

3° **Sulfure de zinc phosphorescent.** — Ch. Henry ([401]) le prépare en grandes quantités en précipitant le chlorure de zinc par l'ammoniaque et en redissolvant le précipité dans un excès de réactif. Puis il fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, dessèche le précipité obtenu et le calcine au rouge blanc dans un creuset brasqué.

Formation. — La poudre de zinc se sulfure avec incandescence dans la vapeur de sulfure de carbone ([402]).

Un mélange intime de poudre de zinc et de fleur de soufre, soumis à une très forte pression (6500 atm.), se transforme en sulfure de zinc ([403-404]). Friedel ([405]), Jeannetaz, Neël et Clermont ([406]) contestent cette conclusion.

920-1861. — ([395]) Percy et Smith. Traité de métallurgie de Percy. 457. — ([396]) Mourlot. C. R. **123**-54-1896. — ([396 a]) Hautefeuille. C. R. **93**-824-1881. — ([397]) Sidot. C. R. **62**-999-1866; **63**-188-1866. — ([398]) Durocher. C. R. **32**-823-1851. — ([399]) Schüler. An. Chem. Pharm. Lieb. **87**-54-1853. — ([400]) Viard. C. R. **136**-892-1903; B. Soc. Ch. (3)-**29**-454-1903. — ([401]) Ch. Henry. C. R. **115**-505-1892; **116**-98-1893. — ([402]) Schwarz. Ber. Chem. Gesell. **15**-2505-1882. — ([403]) Spring. An. Ch. Ph. (5)-**22**-170-1881; B. Soc.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Propriétés physiques. — Le sulfure de zinc amorphe est blanc ou légèrement jaune. La blende est incolore quand elle est pure; mais elle est, le plus souvent, jaunâtre et transparente, quelquefois brune, et même noire, quand elle contient du fer. La wurtzite naturelle est brune; celle que l'on prépare artificiellement est plutôt incolore, ou peu colorée, et transparente; elle a été étudiée par Friedel [407] au point de vue cristallographique. La densité du sulfure de zinc varie avec son état physique : sulfure amorphe, D = 3,92; blende, D = 3,5 à 4,2 (Henry) [408]; wurtzite, D = 3,98.

Les cristaux artificiels de wurtzite, préparés par certaines méthodes, sont phosphorescents [409]. La phosphorescence du sulfure de zinc est provoquée par le voisinage d'un fragment d'un sel de radium; ce phénomène, examiné au microscope, est particulièrement brillant et offre l'apparence d'une très belle scintillation (Spinthariscope de Crookes) [410 à 412].

Propriétés chimiques. — Chaleur de formation : $Zn + S = ZnS$ sol. $+ 43\,000^{cal}$ (*Berthelot*) [413]. L'hydrogène est sans action sur le sulfure de zinc, sauf au rouge blanc où il provoque sa cristallisation [504]. Vers 500°, l'oxygène transforme le sulfure de zinc en sulfate; au rouge vif, le sulfate est décomposé et on n'obtient que de l'oxyde. Le carbone réduit le sulfure de zinc, à haute température, avec formation de zinc et de sulfure de carbone.

L'eau ne commence à réagir qu'au rouge sombre; il se dégage un peu d'hydrogène sulfuré et il se forme de l'oxyde de zinc; au rouge vif, l'action est plus rapide [414]. Le sulfure de zinc est peu soluble dans les acides; il est plus aisément soluble dans les alcalis [415]. Le carbonate de sodium sec le décompose, au rouge, en donnant du sulfure de sodium et de l'oxyde de zinc [416].

SULFURE DE ZINC HYDRATÉ

Préparation. — Le sulfure hydraté se dépose, à l'état de précipité blanc, quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution d'un sel de zinc [417], l'acétate de préférence. Si l'on emploie du chlorure ou du sulfate, la précipitation n'est que partielle; les réactions correspondantes sont, en effet, légèrement endothermiques (Berthelot) [418]. On peut remplacer l'hydrogène sulfuré par une dissolution étendue de sulfure d'ammonium.

Schindler a obtenu ce sulfure hydraté, en lamelles cristallines, en

Ch. **40**-520-1883. — [404] Franck. B. Soc. Ch. (3)-**17**-504-1897. — [405] Friedel. B. Soc. Ch. **40**-526-1883. — [406] Jeannetaz, Neël et Clermont. B. Soc. Ch. **40**-51-1883. — [407] Friedel. C. R. **62**-1001-1866. — [408] Henry. Ph. Mag. (4)-**1**-23-1851. — [409] Ed. Becquerel. C. R. **63**-142-1866; J. phys. (1)-**6**-157-1877. — [410] Crookes. Proc. Roy. Soc. **71**-405-1903. — [411] H. Becquerel. C. R. **137**-629-1903. — [412] Tommasina. C. R. **137**-745-1903. — [413] Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-**4**-187-1875. — [414] Regnault. An.Ch. Ph. (2)-**62**-380-1836; An. Min. (5)-**11**-46-1857. — [415] Rivot, Brudant et Daguin. An. Min. (5)-**4**-221-1853. — [416] Berthier. An. Ch. (2)-**33**-167-1826. — [417] Baubigny. C. R. **107**-1148-1888. — [418] Berthelot. An. Ch. Ph. (5)-201-1875; Mécanique chimique. Paris **2**-564-

[GIRAN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

faisant passer un courant très lent d'hydrogène sulfuré dans une dissolution de sulfate de zinc.

Propriétés. — Précipité blanc, gélatineux, très facilement soluble dans les acides, sauf dans l'acide acétique. Ce précipité, desséché à la température ordinaire, en présence de l'acide sulfurique, a pour composition $5ZnS,2H^2O$ [419]; desséché à 100° dans un courant d'hydrogène, il se transforme en $2ZnS,H^2O$ [420]; à 150° il devient $4ZnS.H^2O$. Il ne se déshydrate complètement qu'au rouge, mais avec formation d'un peu d'hydrogène sulfuré et d'oxyde de zinc. Les cristaux de Schindler, desséchés à 37°, ont pour formule ZnS,H^2O.

Le sulfure de zinc est soluble dans le chlorure d'ammonium à l'ébullition [421].

États allotropiques. — Le sulfure de zinc colloïdal a été préparé et étudié par Donnini [422] et par Wissinger [423]. C'est un corps soluble dans l'eau et instable.

D'après Villiers [424], le sulfure de zinc précipité peut exister sous deux états différents : au moment de sa préparation, ce composé est amorphe et soluble dans le sulfhydrate de sulfure de sodium; peu à peu, il devient cristallisé et insoluble dans ce réactif. La vitesse de transformation dépend de la température, de la dilution et de la nature des composés que peut contenir la dissolution. L'état particulier sous lequel se trouve le sulfure de zinc, au moment de sa précipitation, a été appelé, par Villiers, *état protomorphique*.

Persulfure de zinc. — En traitant un sel de zinc par une dissolution de pentasulfure de potassium, Schiff [425] a obtenu un précipité blanc qui, lavé et desséché en présence de l'acide sulfurique, aurait pour formule ZnS^5. La chaleur le décompose en sulfure de zinc et soufre; les acides le détruisent avec dégagement d'hydrogène sulfuré et dépôt de soufre.

Sulfhydrate de sulfure de zinc. — Ce composé n'a pas été isolé. Berthelot [418] a émis l'hypothèse qu'il prenait naissance dans l'action de l'hydrogène sulfuré sur la dissolution de sulfate de zinc et qu'il était aussitôt décomposé par l'eau. Thomsen [426] admet aussi sa formation dans la réaction du sulfhydrate de sulfure de sodium sur le sulfate de zinc; d'après de Zotta [427], le précipité qui se produit dans ces circonstances aurait pour formule $Zn^3H^2S^4$.

Oxysulfures de zinc ZnS,ZnO. — On réduit par l'hydrogène le sulfate de zinc [428 à 430] Poudre jaune paille, décomposable par les acides.

1879. — [419] Souchay. Z. anal. Chem. **7**-78-1868. — [420] Rillous. Mag. Pharm. **31**-178-1850. — [421] De Clermont. B. Soc. Ch. **31**-483-1879. — [422] Donnini. Gazzet. ch. ital. **24**-1-219-1894. — [423] Wissinger. B. Soc. Ch. **49**-452-1888. — [424] Villiers. C. R. **120**-47-149-188-322 et 498-1895; B. Soc. Ch. (3)-**13**-170-257-317-321 et 524-1895. — [425] Schiff. An. Chem. Pharm. Lieb. **115**-74-1860. — [426] Thomsen. Ber. Chem. Gesell. **11**-2044-1878. — [427] De Zotta. Monatsh. Chem. **10**-807-1890. — [428] Arfvedson. An. Ph. Chem. Pogg. **1**-59-1824. — [429] Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **64**-188-1845. — [430] Breithaupt. J. prakt.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

— $4ZnS, ZnO$. — C'est la *voltzine* naturelle, que l'on rencontre dans le Puy-de-Dôme [451]. Elle n'a pas été reproduite artificiellement.

Hyposulfite de zinc. — On le prépare par double décomposition entre le sulfate de zinc et l'hyposulfite de baryum [452]. Il prend naissance :

a) Dans l'action prolongée du soufre sur le sulfite de zinc;

b) Dans l'action du gaz sulfureux sur le sulfure de zinc précipité, maintenu en suspension dans l'eau [452].

c) Dans l'action du zinc sur une dissolution d'acide sulfureux [453 à 455].

On ne connaît que sa dissolution [456]; celle-ci se détruit quand on l'évapore. Cette dissolution concentrée se décompose peu à peu, à la température ordinaire, d'après l'équation : $2S^2O^3Zn = ZnS + S^3O^6Zn$.

Hyposulfite de zinc ammoniacal $SO^3Zn, 2AzH^3$. — On le prépare en saturant, par l'ammoniaque, une dissolution d'hyposulfite de zinc et précipitant par l'alcool. Aiguilles blanches, décomposables par l'eau [454 et 457].

Hydrosulfite de zinc S^2O^4Zn. — Préparé à l'état solide par l'action du gaz sulfureux sur la grenaille de zinc, au sein de l'alcool absolu [458].

Sulfite de zinc. — On attaque de l'oxyde de zinc par une dissolution chaude d'acide sulfureux [459], ou bien, on chauffe un mélange de sulfate de zinc et de sulfite de sodium en solutions concentrées [440-441].

Petits cristaux clinorhombiques, très brillants, peu solubles dans l'eau, décomposables par l'eau chaude; une température de 200° les détruit [434-435, 439 et 442 à 444]. Ces cristaux ont pour formule $2SO^3Zn + 5H^2O$ d'après Rammelsberg [442], Denigès [441] et Rœhrig [445]; $SO^3Zn + 2H^2O$ d'après Muspratt [435] et Fordos et Gélis [434]. Le sulfite de zinc se combine avec la phénylhydrazine [446].

Sulfite de zinc ammoniacal SO^3Zn, AzH^3. — On l'obtient en dissolvant du zinc dans de l'ammoniaque, et évaporant à une douce chaleur. Croûtes cristallines, d'une odeur ammoniacale, décomposables par l'eau (Rammelsberg) [442].

Sulfites basiques de zinc. — Seubert [440] a signalé l'existence des deux composés suivants :

$$SO^3Zn, Zn(OH)^2 + H^2O \quad \text{et} \quad 2SO^3Zn, 3Zn(OH)^2.$$

Hyposulfate de zinc $S^2O^6Zn + 6H^2O$. — On le prépare, par double décomposition, entre le sulfate de zinc et l'hyposulfate de baryum; on

Chem. **16**-477-1839. — [451] Fournet. An. Ph. Chem. Pogg. **31**-62-1834. — [452] Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **56**-305-1842. — [453] Mitscherlich. An. Ph. Chem. Pogg. **8**-442-1826. — [454] Fordos et Gélis. C. R. **16**-1065-1843; An. Ch. Ph. (3)-**8**-346-1843. — [455] Muspratt. An. Chem. Pharm. Lieb. **50**-259-1844. — [456] Kœne. An. Ph. Chem. Pogg. **63**-245 et 452-1844. — [457] Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **56**-125-1842. — [458] Nabl. Monatsh. Chem. 20-679-1899. — [459] Vogel. J. prakt. Chem. **29**-280-1843. — [440] Seubert. Ar. der Pharm. (3)-**29**-316-1891. — [441] Denigès. B. Soc. Ch. (3)-**7**-569-1892. — [442] Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **67**-246-1846. — [443] Berthier. An. Ch. Ph. (3)-**7**-82-1843. — [444] Marignac. An. Min. (5)-**12**-1-1857. — [445] Rœhrig. J. prakt. Chem. (2)-**37**-217-1888. — [446] Pasteur.

[GIRAN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

filtre et on évapore à chaud (447). Cristaux anorthiques (448), inaltérables à l'air, très solubles dans l'eau qui les décompose à l'ébullition.

Hyposulfate de zinc ammoniacal S^2O^6Zn, $4AzH^3$. — On sature une dissolution chaude d'ammoniaque par de l'hyposulfate de zinc, et on fait cristalliser par refroidissement. Petits cristaux prismatiques, décomposables par l'eau (449).

Tétrathionate de zinc $(S^4O^6H)^2Zn$. — Aiguilles solubles dans l'eau (450).

Pentathionate de zinc S^5O^6Zn. — Obtenu en dissolvant du zinc dans une solution aqueuse d'acide sulfureux (451). Son existence est douteuse.

SULFATE DE ZINC $SO^4Zn = 161,46$ (S : 19,86; O : 39,64; Zn : 40,50)

État naturel. — La *zincosite* est du sulfate de zinc anhydre, cristallisé.

Préparation. — En chauffant, à 450°, un hydrate de sulfate de zinc, Baubigny (452) a obtenu le sel anhydre et amorphe. Klobb (453) l'a préparé, à l'état cristallisé, en chauffant le sel anhydre avec du chlorure d'ammonium, et De Schulten (454), en évaporant lentement la dissolution de sulfate de zinc dans l'acide sulfurique concentré.

Propriétés. — Le sel amorphe est une poudre blanche, $D = 3,40$. La chaleur le décompose, au rouge, avec formation d'anhydride sulfureux, d'anhydride sulfurique, d'oxygène et de sulfates basiques; au rouge blanc, il ne reste que de l'oxyde de zinc (455). L'hydrogène le réduit, au rouge, à l'état d'oxysulfure, ZnS, ZnO (428 à 456). Chauffé avec du soufre, il se transforme en un mélange de sulfure et de sulfate, avec dégagement d'anhydride sulfureux; si le soufre est en excès, il ne se forme que du sulfure. A une température peu élevée, le charbon le réduit partiellement, en dégageant SO^2 et CO^2, et laissant de l'oxyde de zinc; à haute température, on obtient tout le zinc à l'état métallique (457). Il s'hydrate à l'air humide et fixe $7H^2O$. Il est très soluble dans l'eau (458 à 460) et un peu soluble dans l'alcool (461). La densité de ses dissolutions aqueuses a été mesurée par Gerlach (462) et par Schiff (463); Horsfort (464), Becker et Paalzow (466) ont étudié leurs conductibilités électriques.

HYDRATES DU SULFATE DE ZINC

— $SO^4Zn + 7H^2O$. — C'est le plus important et le plus connu des

C. R. **127**-485-1898. — (447) Heeren. An. Ph. Chem. Pogg. **7**-185-1826. — (448) Topsoë. Sitz. Akad. Wien. **66**-5-1872. — (449) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **58**-297-1843. — (450) Curtius et Henkel. J. prakt. Chem. (2)-**37**-157-1888. — (451) Risler-Beunat. An. Ph. Chem. Pogg. **116**-470-1862. — (452) Baubigny. C. R. **97**-906-1883. — (453) Klobb. C. R. **114**-856-1892. — (454) De Schulten. C. R. **107**-405-1888. — (455) H. Sainte-Claire Deville et Debray. C. R. **51**-822-1860. — (456) Hodgkinson et French. Chem. N. **66**-223-1892. — (457) Gay-Lussac. An. Ch. **63**-432-1836. — (458) Poggiale. An. Ch. Ph. (5)-**8**-463-1845. — (459) Tobler. Jahresb. 509-1855. — (460) Von Hauer. Jahresb. 59-1866. — (461) Schiff. Jahresb. 87-1861. — (462) Gerlach. Z. anal. Chem. **8**-260-1869. — (463) Schiff. An. Chem. Pharm. Lieb. **110**-71-1859. — (464) Horsfort. An. Ph. Chem. Pogg. **70**-258-1847. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

hydrates du sulfate de zinc; c'est celui qui se trouve dans le commerce. Il se rencontre dans la nature et est alors désigné sous le nom de *goslarite*.

On l'obtient en faisant cristalliser, à une température inférieure à 30°, une dissolution de sulfate de zinc pur; celle-ci se prépare soit en dissolvant du zinc pur dans l'acide sulfurique [432], soit en purifiant la solution de sulfate de zinc commercial [467]. Dans l'industrie, on en prépare de grandes quantités par le grillage modéré de la blende; on dissout ensuite dans l'eau et l'on fait cristalliser. Le produit commercial, ainsi obtenu (vitriol blanc), est toujours ferrugineux.

Il cristallise en prismes orthorhombiques, isomorphes de $SO^4Mg + 7H^2O$ [468 à 472]. Toutefois, au contact d'un cristal clinorhombique de $SO^4Fe + 7H^2O$, la dissolution sursaturée de sulfate de zinc laisse déposer des cristaux clinorhombiques, isomorphes du sulfate de fer [473 à 480]. D. = 1,953 (Schiff) [480]. Les cristaux de sulfate de zinc sont diamagnétiques [481-482]. Ils s'effleurissent légèrement dans l'air [483-484] et perdent toute leur eau à 110° [485]. Le sulfate de zinc donne, avec la phénylhydrazine, une combinaison cristallisée [486]. Sa dissolution est employée dans les piles [487-488]. D'après Schrœder [489], il existerait une modification allotropique de cet hydrate, plus facilement soluble dans l'eau.

— $SO^4Zn + 6H^2O$. — Il se produit quand on fait cristalliser la dissolution à une température supérieure à 30°, ou, quand on chauffe à 50° un cristal à $7H^2O$ [Mitscherlich [468], Haidinger [490]]. Cristaux clinorhombiques, isomorphes des sulfates de magnésium, de nickel et de cobalt à $6H^2O$ [491-492]. Lecoq de Boisbaudran [475] l'a obtenu en cristaux quadratiques en faisant cristalliser la dissolution sursaturée au moyen d'un cristal quadratique de $SO^4Ni + 6H^2O$.

— $SO^4Zn + 5H^2O$. — On le prépare en évaporant la dissolution entre 40° et 50°, ou en la refroidissant très lentement à 35° (Pierre) [485], ou encore, en chauffant avec de l'alcool à 95° l'hydrate à $7H^2O$ (Kühn).

— $2SO^4Zn + 7H^2O$. — Il se produit quand on fait cristalliser, à la température ordinaire, une solution légèrement acide de sulfate de zinc. On obtient aussi des rhomboèdres [493-494].

[466] Paalzow. An. Ph. Chem. Pogg. **134**-618-1868; Sitz. prüss. Akad. 486-1868. — [467] Bonnet. An. Chem. Pharm. Lieb. **9**-165-1834. — [468] Mitscherlich. An. Ph. Chem. Pogg. **8**-427-1826. — [469] Von Hauer. An. Ph. Chem. Pogg. **125**-636-1865. — [470] Schauffele. J. Pharm. Ch. (3)-**17**-268-1850; **21**-81-1852. — [471] Weltzien. An. Chem. Pharm. Lieb. **91**-293-1854. — [472] Wohl. An. Chem. Pharm. Lieb. **94**-73-1855. — [473] Lecoq de Boisbaudran. B. Soc. Ch. **8**-3-1867. — [474] Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **91**-521-1854. — [475] Lefort et Nicklès. An. Ch. Ph. (3)-**23**-104-1848. — [476] Von Hauer. An. Ph. Chem. Pogg. **125**-635-1865. — [477] Grailich. Sitz. Akad. Wien. **27**-172-1857. — [478] Weltzien. An. Chem. Pharm. Lieb. **91**-293-1854. — [479] Wohl, An. Chem. Pharm. Lieb. **94**-73-1855. — [480] Schiff. An. Chem. Pharm. Lieb. **107**-64-1858. — [481] Plücker. An. Ph. Chem. Pogg. **72**-315-1847. — [482] Knoblauch et Tyndall. An. Ph. Chem. Pogg. **81**-482-1850. — [483] Baubigny et Péchard. C. R. **115**-171-1892. — [484] Cohen. Z. ph. Chem. **31**-164-1899. — [485] Pierre. An. Ch. Ph. (3)-**16**-241-1846. — [486] Persoz. J. prakt. Chem. **47**-80-1849. — [487] Cohen. Z. ph. Chem. **34**-62-179 et 612-1900. — [488] Leheldt. Z. ph. Chem. **35**-257-1900. — [489] Schrœder. An. Chem. Pharm. Lieb. **109**-45-1859. — [490] Haidinger. An. Ph. Chem. Pogg. **6**-191-1826. — [491] Marignac. Recherches sur les formes cristallines, 48-1855. — [492] Wyroubоff. B. Soc. Min. **12**-306-1889. — [493] Anthon. J. prakt.

[GIRAN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

— $SO^4Zn + 2H^2O$. — On le prépare soit par l'évaporation d'une solution très acide de sulfate de zinc, soit en chauffant avec de l'alcool absolu l'hydrate à $7H^2O$ (Kühn) [495].

— $SO^4Zn + H^2O$. — On l'obtient en desséchant, dans le vide sec, l'hydrate à $7H^2O$.

Sulfate acide de zinc $SO^4Zn, SO^4H^2 + 8H^2O$. — Prismes clinorhombiques, décomposables par la chaleur en acide sulfurique et sulfate neutre (Von Kobell) [496].

Sulfates basiques de zinc. — $SO^4Zn, 3ZnO + 10H^2O$. — Il se dépose lorsqu'on met du zinc métallique dans une dissolution de sulfate de zinc [497]. A 100° il perd $8H^2O$. On a signalé l'existence d'autres hydrates de ce sel, ce sont : $SO^4Zn, 3ZnO + 3H^2O$ ou $SO^4Zn, 3Zn(OH)^2$ (Thugutt) [498]; $SO^4Zn, 3ZnO + 6H^2O$ (Schultze) [499] et $SO^4Zn, 3ZnO + 8H^2O$ (Mailhe) [500].

— $SO^4Zn, 5ZnO + 10H^2O$. — Il résulte de l'action de l'eau sur le sulfate de zinc ammoniacal $SO^4Zn, 2AzH^3$ (Kane) [501].

— $SO^4Zn, 7ZnO + 2H^2O$. — On l'obtient par ébullition de la solution de sulfate neutre, saturée de gaz ammoniac [Schindler, Reindel [502]].

Sulfates de zinc ammoniacaux. — $SO^4Zn, 2AzH^3 + H^2O$. — C'est le sulfate de zinc-ammonium, $SO^4(AzH^3)^2Zn + H^2O$. On le prépare en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans une solution saturée et chaude de sulfate de zinc, jusqu'à redissolution du précipité; on laisse ensuite refroidir, ou bien on évapore, à chaud, le liquide (Kane) [503]. La chaleur le déshydrate, puis lui fait perdre tout son gaz ammoniac; l'eau le décompose.

— $SO^4Zn, 4AzH^3 + 4H^2O$. — Il se produit quand on évapore, à froid, les eaux mères qui ont laissé déposer le composé précédent [503], ou bien, quand on refroidit énergiquement une dissolution saturée de sulfate de zinc, ammoniacale et additionnée d'alcool [504]. D'autres hydrates ont été préparés : $SO^4Zn, 4AzH^3 + 2H^2O$ par Müller [504] et $SO^4Zn, 4AzH^3 + 5H^2O$ par André [505].

— $SO^4Zn, 5AzH^3$. — On le prépare en faisant passer un courant de gaz ammoniac sec sur du sulfate de zinc anhydre. Poudre blanche décomposable par l'eau [H. Rose [506], Ditte, Isambert [507]].

Sulfate basique ammoniacal $SO^4Zn, 3ZnO, 4AzH^4 + 4H^2O$. — Il se précipite quand on fait bouillir une dissolution de sulfate de zinc, saturée de gaz ammoniac (Schindler) [508].

Chem. **10**-352-1857. — [494] Kane. An. Ch. Ph. (2)-**72**-367-1859. — [495] Kühn. J. Chem. Ph. Schweig. **60**-357-1830. — [496] Von Kobell. J. prakt. Chem. **28**-492-1845. — [497] Vogel. J. prakt. Chem. **29**-282-1843. — [498] Thugutt. Z. anorg. Chem. **2**-150-1892. — [499] Schultze. Z. anorg. Chem. **13**-5-1896. — [500] Mailhe. B. Soc. Ch. (3)-**27**-651-1902. — [501] Kane. An. Ch. Ph. (2)-**72**-310-1839. — [502] Reindel. J. prakt. Chem. **106**-371-1869. — [503] Kane. An. Ch. Ph. (2)-**72**-304-1859. — [504] Müller. An. Chem. Pharm. Lieb. **149**-70-1869; **151**-215-1869. — [505] André. C. R. **100**-241-1885; B. Soc. Ch. **43**-272-1885. — [506] H. Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **20**-149-1850. — [507] Isambert. C. R. **70**-456-1870. — [508] Schindler. Rep.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

SÉLÉNIURE DE ZINC $ZnSe$

Dans un tube en porcelaine, chauffé au moyen d'un fourneau à réverbère, on place, au centre, c'est-à-dire dans la partie portée au rouge vif, une nacelle contenant du zinc et, vers son extrémité, qui ne sera chauffée qu'au rouge sombre, une nacelle contenant du sélénium. On fait arriver un courant d'hydrogène par l'extrémité opposée; ce gaz entraîne les vapeurs de zinc qui vont se combiner avec incandescence au sélénium, en donnant du séléniure amorphe.

Margottet [509] a obtenu du séléniure de zinc cristallisé en volatilisant lentement du séléniure amorphe dans une atmosphère d'hydrogène et Fonzes-Diacon [510], en faisant réagir de l'hydrogène sélénié sur du chlorure de zinc, à haute température.

Le séléniure de zinc amorphe est une poudre jaune. Les cristaux, obtenus par Margottet, appartiennent au système cubique, ils sont jaunes par réflexion et rouges par transparence; ceux de Fonzes-Diacon sont des aiguilles rhomboédriques. Le séléniure de zinc est donc dimorphe, comme le sulfure. Sa chaleur de formation est :

$$Zn_{sol.} + Se_{métall.} = ZnSe_{cryst.} + 20\,200^{cal}\ \text{(Fabre)}\ [511].$$

Sélénite neutre de zinc SeO^3Zn. — On le prépare par double décomposition; il précipite le composé $SeO^3Zn + H^2O$ que la chaleur déshydrate partiellement, puis décompose [512]. Il se dissout dans l'acide sélénieux en donnant du tétrasélénite et laissant déposer du sélénite anhydre, cristallisé, SeO^3Zn [512-513].

Bisélénite de zinc $(SeO^3)^2H^2Zn$. — Composé très instable, obtenu en évaporant une dissolution de sélénite neutre dans l'acide sélénieux [512].

Tétrasélénite de zinc $(SeO^3)^4H^6Zn$. — Préparé en dissolvant du zinc dans une dissolution d'acide sélénieux, et évaporant. Cristaux clinorhombiques, inaltérables à l'air et très solubles dans l'eau.

Séléniates de zinc. — L'oxyde de zinc se dissout dans l'acide sélénique; cette dissolution donne, par évaporation, des cristaux plus ou moins hydratés, selon la température à laquelle on opère (Mitscherlich) [515].

— $SeO^4Zn + 6H^2O$. Il se dépose quand on évapore la dissolution à froid. Cristaux quadratiques, isomorphes du sulfate et du séléniate analogues de nickel.

— $SeO^4Zn + 5H^2O$. — On évapore la dissolution à une température supérieure à 30°. Cristaux tricliniques.

Tellurure de zinc $ZnTe$. — On l'a préparé, à l'état amorphe, par l'action directe du zinc sur le tellure. Margottet [509] l'a obtenu, à l'état cristallisé, en sublimant le composé amorphe dans un courant d'hydrogène.

für Pharm. **31**-20-1829. — [509] Margottet. An. Sc. Ec. Norm. (2)-**8**-247-1879; Thèse. Paris, 1879. — [510] Fonzes-Diacon. C. R. **130**-832-1900; B. Soc. Ch. (3)-**23**-366-1900. — [511] Fabre. C. R. **103**-345-1886. — [512] Nilson. B. Soc. Ch. **23**-353-1875. — [515] Boulzoureano. B. Soc. Ch. **48**-609-1887. — [513] Mitscherlich. An. Ph. Chem. Pogg. **11**-326-

[GIRAN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Amorphe, c'est une matière grise, à éclat métallique. A l'état cristallisé, il appartient au système cubique. Chaleur de formation :

$$Zn_{sol.} + Te_{crist.} = ZnTe_{crist.} + 18\,610^{cal}\ (Fabre)\ (^{514}).$$

Sulfotellurure de zinc $5ZnS, TeS^2$. — Poudre jaune, signalée par Berzélius.

Azoture de zinc Az^2Zn^3. — Entrevu par Grove (515). Il résulte de l'action de la chaleur sur la zincamide :

$$5Zn(AzH^2)^2 = Az^2Zn^3 + 4AzH^3.$$

L'action du gaz ammoniac sur le zinc, au rouge, paraît aussi donner de l'azoture (517).

Poudre grise, inaltérable à l'air et sous l'action de la chaleur, décomposable par l'eau (518-519).

Zincamide $Zn(AzH^2)^2$. — On la prépare en traitant le zinc-éthyle, dissous dans l'éther, par un courant de gaz ammoniac :

$$(C^2H^5)^2Zn + 2AzH^3 = Zn(AzH^2)^2 + 2C^2H^6.$$

Poudre blanche, indécomposable par l'eau. La chaleur ne la détruit qu'au rouge (518). L'acide chlorhydrique la transforme en chlorure double d'ammonium et de zinc (520).

Zinc-ammonium $(AzH^3)^2Zn$. — L'existence de ce composé est douteuse. Weyl (521) pense l'avoir obtenu en traitant l'oxyde de zinc ammoniacal par le sodium-ammonium :

$$ZnO, 2AzH^3 + 2AzH^3Na = (AzH^3)^2Zn + (AzH^3Na)^2O.$$

Ce serait un liquide bleu, à éclat métallique.

Azotite neutre de zinc $(AzO^2)^2Zn + 3H^2O$. — On le prépare, par double décomposition, entre le sulfate de zinc et l'azotite de baryum ; la liqueur filtrée est évaporée dans le vide (522). Cristaux déliquescents.

Azotite basique de zinc $(AzO^2)^2Zn, ZnO$. — Ce sel se dépose quand on évapore, à chaud, la dissolution d'azotite neutre (523-524).

Azotates de zinc. — La dissolution de ce sel se prépare en dissolvant le métal dans de l'acide azotique ; son évaporation donne, suivant les circonstances, des hydrates différents.

Le spectre d'absorption de cette dissolution a été étudié par Hartley (525). Il donne plusieurs hydrates :

L'hydrate $(AzO^3)^2Zn + 6H^2O$, que l'on obtient en évaporant les dissolutions très concentrées (526), est en prismes quadratiques, très déliquescents et très solubles dans l'eau (524 et 526 à 529). Les densités de ses dissolutions ont été mesurées par Oudemans (530) et par Franz (531). Les cristaux

1827 ; **12**-146-1828. — (516) Grove. An. Ph. Chem. Pogg. **54**-101-1841. — (517) Beilby et Henderson. J. Chem. Soc. **79**-1245-1901. — (518) Frankland. Ph. Mag. (4)-15-149-1858. — (519) Rossel. C. R. **121**-941-1895. — (520) Peltzer. An. Chem. Pharm. Lieb. **134**-52-1865. — (521) Weyl. An. Ph. Chem. Pogg. **121**-601-1864 ; **123**-355-1864. — (522) Lang. An. Ph. Chem. Pogg. **118**-282-1863. — (523) Hampe. An. Chem. Pharm. Lieb. **125**-354-1863. — (524) Vogel et Reischauer. Jahresb. 196-1859. — (525) Hartley. J. Chem. Soc. **81**-556-1902. — (526) Millon. C. R. **14**-905-1842. — (527) Pierre. An. Ch. Ph. (3)-**16**-259-1846. — (528) Graham. An. Chem. Pharm. Lieb. **29**-17-1839. — (529) Funck. Ber. Chem. Gesell. **32**-96-1899. — (530) Oudemans. Z. anal. Chem. **7**-419-1868. — (531) Franz. J.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

perdent $2H^2O$ dans le vide sec et $3H^2O$ à 100° ([528-532]); une température supérieure à 100° les décompose en donnant un azotate basique ([535]).

L'hydrate $2(AzO^3)^2Zn + 3H^2O$ se forme si l'on dissout dans l'eau l'azotate basique obtenu en chauffant l'hydrate précédent à une température supérieure à 100°, et, si l'on refroidit cette dissolution, il se dépose le sel $2(AzO^3)^2Zn + 3H^2O$. Ces cristaux se déshydratent et se décomposent sous l'action de la chaleur ([533]).

Funck ([529]) a aussi signalé deux autres hydrates :

$$(AzO^3)^2Zn + 3H^2O \text{ et } (AzO^3)^2Zn + 9H^2O.$$

Azotate de zinc ammoniacal $(AzO^3)^2Zn, 4AzH^3 + 2/3H^2O$. — Ce sel a été obtenu en cristaux déliquescents par André ([534]).

Azotates basiques de zinc. — On a préparé un certain nombre d'azotates basiques, soit en chauffant le sel neutre, de manière à lui faire perdre de l'acide azotique, soit en dissolvant de l'oxyde de zinc dans une dissolution d'azotate neutre. On a ainsi obtenu les sels suivants :

$3(AzO^3)^2Zn, ZnO + 3H^2O$ (Ordway).

$4(AzO^3)^2Zn, 3ZnO + 14H^2O$ (Bertels) ([535]).

$(AzO^3)^2Zn, 2ZnO$ (Ditte) ([533]).

$(AzO^3)^2Zn, 3ZnO + 3H^2O$ [Gerhardt ([536]), Athanasesco ([537])].

$2(AzO^3)^2Zn, 7ZnO +$ aq. (Vogel et Reischauer) ([524]).

$(AzO^3)^2Zn, 4ZnO + 5H^2O$ (Terreil) ([538]), ou $+ 6H^2O$ [Rousseau et Tite ([539]), Berthelot ([540])].

$(AzO^3)^2Zn, 5ZnO + 4H^2O$ (Bertels) ([535]), ou $+ 8H^2O$ (Riban) ([541]).

$(AzO^3)^2Zn, 7ZnO + 2$ (ou 4) H^2O (Grouvelle) ([542]).

Azotate basique ammoniacal. — $6(AzO^3)^2Zn, 7ZnO, 4AzH^3 + 18H^2O$. — Cristaux insolubles dans l'eau froide, décomposables par l'eau chaude (André) ([534]).

— $ZnCl^2, AzOCl$. — C'est un corps jaune citron, très hygroscopique, décomposable par l'eau (Sudborough) ([543]).

PHOSPHURES DE ZINC

On connaît plusieurs phosphures de zinc. Ils prennent naissance quand on fait agir le métal, soit directement sur le phosphore, soit sur un phosphate ([544]) ou sur de l'acide phosphorique ([545]), à haute température.

— P^2Zn^3. — C'est le plus connu des phosphures de zinc. On le prépare en faisant agir, à la température du rouge, des vapeurs de phosphore sur de la limaille de zinc ou sur les vapeurs de ce métal ([546 à 548]). On peut

prakt. Chem. (2)-**5**-274-1872. — ([532]) Müller-Erzbach. Ber. Chem. Gesell. **19**-2874-1886. — ([533]) Ditte. C. R. **89**-642-1879; An. Ch. Ph. (5)-**18**-525-1879. — ([534]) André. C. R. **100**-639-1885. — ([535]) Bertels. Jahresb. 274-1874. — ([536]) Gerhardt. J. Pharm. Ch. (3)-**12**-61-1847. — ([537]) Athanasesco. B. Soc. Ch. (3)-**15**-1078-1896. — ([538]) Terreil. B. Soc. Ch. (3)-**7**-555-1892. — ([539]) Rousseau et Tite. C. R. **114**-1184-1892. — ([540]) Berthelot. C. R. **114**-1254-1892. — ([541]) Riban. C. R. **114**-1357-1892. — ([542]) Grouvelle. An. Ch. Ph. (2)-**19**-137-1821. — ([543]) Sudborough. J. Chem. Soc. **59**-655-1891. — ([544]) Wœhler. An. Chem. Pharm. Lieb. **31**-236-1839. — ([545]) Trommer. J. prakt. Chem. **34**-242-1845. — ([546]) Schrötter. Sitz. Akad. Wien. 501-1849. — ([547]) Emmerling. Ber. Chem. Gesell. **12**-152-1879. — ([548]) Schwarzer.

[GIRAN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

encore l'obtenir en chauffant très fortement, dans un creuset, un mélange d'oxyde de zinc, d'anhydride phosphorique et de charbon [549], ou de sulfure de zinc, de phosphate de magnésium et de charbon [550]. Prismes brillants, fusibles, puis sublimables au rouge, attaqués au rouge sombre par le fluor (Moissan), oxydables à l'air à haute température. Ils sont solubles dans les acides chlorhydrique, sulfurique et azotique étendus, avec dégagement d'hydrogène phosphoré.

— PZn. — Obtenu accidentellement pendant la préparation de P^4Zn^5. Aiguilles brillantes [550].

— P^4Zn^5. — Il résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyphosphure de zinc. Masse rouge, amorphe. C'est, peut-être, un mélange [550].

— P^2Zn. — On le prépare en chauffant du chlorure de zinc avec du phosphure de baryum [549-551]. Écailles grises, à éclat métallique, décomposables par la chaleur, inattaquables par les acides.

— P^4Zn. — Il a été obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique étendu sur P^2Zn^3. Poudre jaune, amorphe, très facilement oxydable [550-552].

Phosphure de zinc et d'hydrogène PZnH. — On fait passer un courant d'hydrogène phosphoré dans une solution éthérée de zinc-éthyle refroidie à -20^0. Le phosphure se dépose sous la forme d'une poudre blanche [553]. La chaleur et l'eau le décomposent en dégageant de l'hydrogène phosphoré.

Oxyphosphure de zinc. — Quand on sublime le phosphure P^2Zn^3, ou bien quand on chauffe, au rouge, un mélange de phosphore et d'oxyde de zinc, on obtient des aiguilles rouges, dont la formule est voisine de ZnP^2O (Renault) [550].

Sulfophosphure de zinc ZnP^2S^2. — On chauffe, avec précaution, dans un courant d'hydrogène, un mélange de sulfure de zinc et de sulfure de phosphore liquide P^2S. Poudre rouge de minium, facilement inflammable. L'acide chlorhydrique le décompose avec dégagement d'hydrogène phosphoré (Berzélius) [554].

Hypophosphite de zinc. — On le prépare en dissolvant du zinc dans une solution chaude d'acide hypophosphoreux et évaporant. Si l'évaporation a lieu à froid, on obtient l'hydrate $(PO^2H^2)^2Zn + 6H^2O$, cristallisé en octaèdres réguliers; si l'on évapore à chaud, il se dépose $(PO^2H^2)^2Zn + H^2O$, en cristaux rhomboédriques. Ces deux hydrates perdent toute leur eau à 100^0; le sel anhydre, qui en résulte, est décomposé au rouge [555-556]. L'hypophosphite de zinc donne, avec la phénylhydrazine, un composé cristallisé [557].

Polyt. J. Dingler **191**-396-1869. — [549] Hvoslef. An. Chem. Pharm. Lieb. **100**-99-1856. — [550] Renault. An. Ch. Ph. (4)-**9**-162-1866; C. R. **76**-285-1875. — [551] H. Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **24**-318-1832. — [552] Frommer. J. prakt. Chem. **34**-242-1845. — [553] Drechsel et Finkelstein. Ber. Chem. Gesell. **4**-552-1871. — [554] Berzélius. An. Chem. Pharm. Lieb. **46**-150-1843. — [555] Wurtz. An. Ch. Ph. (3)-**16**-195-1846. — [556] Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **11**-92-1827. — [557] Moitessier. B. Soc. Ch. (5)-**21**-556-1899. — [558] Rammelsberg. An. Ph.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Phosphites de zinc. — On prépare le phosphite neutre, soit par double décomposition entre le sulfate de zinc et le phosphite d'ammonium, soit en ajoutant de l'oxyde ou de l'acétate de zinc à une dissolution d'acide phosphoreux préparée en décomposant par l'eau le trichlorure de phosphore (Rammelsberg) ([558]).

Le sel, qui se dépose, a pour formule $2PO^3HZn + 5H^2O$; il perd $3H^2O$ à 120° et devient anhydre à 280°; au rouge, il se décompose. Quand on emploie la seconde méthode, les eaux mères qui ont laissé déposer le sel neutre abandonnent, par évaporation spontanée, des phosphites acides cristallisés : $2PO^3HZn$, $PO^3H^3 + H^2O$; $3PO^3HZn$, $2PO^3H^3 + H^2O$; $2PO^3HZn$, $3PO^3H^3$.

Thiohypophosphate de zinc. — Friedel ([559]) a indiqué son existence, mais il ne l'a pas préparé en quantité notable.

ORTHOPHOSPHATES DE ZINC

— $(PO^4)^2Zn^3$. — L'orthophosphate neutre de zinc anhydre a été obtenu à l'état cristallisé par De Schulten ([560]), en chauffant l'hydrate $(PO^4)^2Zn^3 + 4H^2O$ avec du chlorure de zinc et enlevant ensuite par lévigation les composés solubles. On connaît plusieurs hydrates de ce sel. Quand on traite du carbonate de zinc par de l'acide phosphorique, ou bien une dissolution concentrée de sulfate de zinc par du phosphate de sodium, il se précipite, à l'ébullition, des paillettes rhomboïdales, nacrées et brillantes de l'hydrate $(PO^4)^2Zn^3 + 4H^2O$ (Debray) ([561]). Ce sel est insoluble dans l'eau et dans les acides; il n'est fusible qu'au rouge blanc. On connaît aussi d'autres hydrates : $(PO^4)^2Zn^3 + 6H^2O$ (Reinoso) ([562]); $(PO^4)^2Zn^3 + H^2O$ et $(PO^4)^2Zn^3 + 5H^2O$ [Debray ([561]), Skey ([563])]. L'hydrate à $4H^2O$ est identique à la *hopéite* naturelle. Le phosphate de zinc est décomposé par l'hydrogène sulfuré; cette action dépend de la pression (Colson) ([564]).

— $PO^4HZn + H^2O$. — On l'obtient, d'après Graham, en précipitant le phosphate disodique par du sulfate de zinc en excès.

Heintz ([565]) conteste ce résultat: d'après lui, le précipité, ainsi obtenu, serait du phosphate neutre $(PO^4)^2Zn^3 + 4H^2O$.

— $(PO^4H^2)^2Zn + 2H^2O$. — Pour le préparer, on traite, à chaud, l'oxyde de zinc par de l'acide phosphorique; on filtre, on évapore à consistance sirupeuse et on fait cristalliser à froid ([566]). Cristaux tricliniques, insolubles dans l'eau froide, décomposables par l'eau chaude.

Les phosphates de zinc cristallisés ont été préparés en chauffant, à 140°, en tubes scellés, de l'acide phosphorique avec du carbonate de zinc et de l'eau [Debray ([561]), Friedel et Sarasin ([567])].

Chem. Pogg. **131**-263 et 359-1867; **132**-481-1867. — ([559]) Friedel. B. Soc. Ch. (3)-**11**-1057-1894. — ([560]) De Schulten. B. Soc. Ch. (3)-**2**-300-1889. — ([561]) Debray. An. Ch. Ph. (3)-**61**-419-1861; B. Soc. Ch. **2**-11-1864; C. R. **52**-44-1861. — ([562]) Reinoso. C. R. **34**-795-1852. — ([563]) Skey. Chem. N. **22**-61-1870. — ([564]) Colson. C. R. **126**-1136-1898. — ([565]) Heintz. An. Chem. Pharm. Lieb. **143**-356-1867. — ([566]) Demel. Ber. Chem. Gesell. **12**-1171-1879. — ([567]) Friedel et Sarasin. B. Soc. Ch. **25**-482-1876. — ([568]) Stromeyer. J. Chem.

[*H. GIRAN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

De Schulten ([560]) a vainement essayé de reproduire artificiellement les phosphates chlorés de zinc.

Pyrophosphate de zinc $2P^2O^7Zn^2 + 3H^2O$. — On prépare ce sel, à l'état amorphe, en précipitant un sel de zinc par le pyrophosphate de sodium ([568-569]). Si on le dissout dans une solution froide d'acide sulfureux et que l'on porte celle-ci à l'ébullition, le pyrophosphate de zinc se dépose à l'état cristallisé ([569]). Poudre cristalline, blanche, décomposable au rouge (Pahl) ([570]).

Pyrophosphate de zinc ammoniacal $3P^2O^7Zn^2$, $4AzH^3 + 9H^2O$. — On le prépare en versant une solution ammoniacale de pyrophosphate de sodium dans une dissolution de chlorure d'ammonium (Bette) ([571]).

Pyrophosphamate de zinc $[P^2O^6(AzH^2)]^2Zn^3$. — Poudre blanche.

Métaphosphate de zinc $(PO^3)^2Zn$. — Découvert par Berzélius ([572]) en chauffant à 350°, de l'acide phosphorique en présence d'une petite quantité d'oxyde ou de carbonate de zinc ; Fleitmann ([573]) a obtenu le métaphosphate de zinc anhydre. Ce même chimiste a préparé l'hydrate $(PO^3)^2Zn + 4H^2O$ en traitant le métaphosphate d'ammonium par du chlorure de zinc. Fleitmann considère ce composé comme un dimétaphosphate.

Métaphosphate de zinc ammoniacal. — En traitant une dissolution de sulfate de zinc, en présence du chlorure d'ammonium en excès, par une solution ammoniacale de métaphosphate de sodium, Bette ([571]) a obtenu un précipité blanc, qu'il suppose être un métaphosphate ammoniacal, mais dont la composition est inconnue.

Thiophosphate de zinc $(PS^4)^2Zn^3$. — Il a été obtenu par Glatzel, en chauffant du chlorure ou du sulfure de zinc avec un excès de P^2S^5. Poudre blanche, cristalline.

Thiopyrophosphate de zinc $P^2S^7Zn^2$. — Ce sont des aiguilles cristallines, décomposables à l'air humide (Ferrand) ([575]).

ARSÉNIURES DE ZINC

— $AsZn^2$. — Le métal et le métalloïde, mélangés suivant les proportions théoriques et chauffés, se combinent avec incandescence pour fournir ce composé (Vogel) ([576]).

— As^2Zn^3. — Descamps ([577]) l'a préparé en faisant passer des vapeurs d'arsenic, entraînées par un courant d'hydrogène, sur du zinc fondu. D'après Spring ([578]), on peut aussi l'obtenir en comprimant à 6500 atm. le mélange de zinc et d'arsenic pulvérisés.

— $AsZn$. — On fond ensemble les quantités théoriques de zinc et d'arsenic (Vogel) ([576]).

Ph. Schweig. **58**-120-1830. — ([569]) Schwarzenberg. An. Chem. Pharm. Lieb. **65**-133-1848. — ([570]) Pahl. B. Soc. Ch. **19**-115-1873. — ([571]) Bette. An. Chem. Pharm. Lieb. **15**-129-1855. — ([572]) Berzélius. An. Chem. Pharm. Lieb. **46**-150-1843. — ([573]) Fleitmann. An. Ph. Chem. Pogg. **78**-233 et 338-1849. — ([575]) Ferrand. C. R. **122**-886-1896. — ([576]) Vogel. J. prakt. Chem. **6**-345-1835. — ([577]) Descamps. C. R. **86**-1022-1878. — ([578]) Spring. Ber. Chem. Gesell.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Tous ces arséniures sont gris et cassants. Ils sont solubles dans les acides avec dégagement d'hydrogène arsénié; l'arséniure AsZn est plus particulièrement employé pour la préparation de ce gaz.

Sulfoarséniures de zinc. — Berzélius [579] en a préparé quatre; ce sont : ZnS, As^2S^5; ZnS, As^2S^5; $2ZnS, As^2S^5$ et $3ZnS, As^2S^5$.

Arsénite de zinc $(AsO^3)^2Zn^3$. — On précipite par l'acide arsénieux [580], ou par l'arsénite acide de potassium [581] une dissolution de sulfate de zinc, en présence d'un excès de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque.

Arséniates de zinc $(AsO^4)^2Zn^3$. — Le sel anhydre se prépare, comme le phosphate anhydre, en dissolvant l'arséniate neutre hydraté dans du chlorure de zinc bouillant [560 et 582]. On obtient l'hydrate $(AsO^4)^2Zn^3 + 3H^2O$ en précipitant le sulfate de zinc par l'arséniate trisodique. Ce sel devient anhydre au rouge [583]. On trouve, dans la nature, un hydrate $(AsO^4)^2Zn^3 + 8H^2O$, c'est la *köttigite*.

— $AsO^4HZn + H^2O$. — On précipite le sulfate de zinc par l'arséniate d'ammonium [584], ou bien, on dissout de l'oxyde de zinc dans un léger excès d'acide arsénique et on évapore [585-586]. Cristaux inaltérables à l'air, l'eau les décompose en donnant un arséniate basique.

— $(AsO^4)^4H^2Zn^5 + aq$. — Poudre blanche, amorphe, insoluble dans l'eau, obtenue par Salkowski [586] en précipitant le sulfate de zinc par l'arséniate disodique.

Arséniates acides de zinc. — Les arséniates précédents, dissous dans un excès d'acide arsénique, donnent, par évaporation, des arséniates acides (Fischer) [587].

Arséniate basique de zinc. — On n'en connaît qu'un, c'est un composé naturel, l'*adamine* $(AsO^4)^2Zn^3, ZnO + H^2O$ [Descloizeaux [588], Friedel [589]]. Quelques arséniates cristallisés ont été obtenus par Debray [561], Friedel et Sarasin [567] et par Coloriano [590]. De Schulten [560] n'a pu arriver à reproduire les arséniates chlorés de zinc.

Arséniate de zinc ammoniacal $(AsO^4)^2Zn^3, AzH^3$. — On précipite une dissolution de chlorure de zinc, en présence du chlorure d'ammonium en excès, par une solution ammoniacale d'arséniate de potassium. Poudre blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides (Bette) [591].

Pyroarséniate de zinc $As^2O^7Zn^2 + 3H^2O$. — Préparé par Demel en traitant le zinc par l'acide arsénique.

Sulfures de zinc et d'arsenic. — Berzélius [579] en a obtenu un certain nombre : ce sont : le sulfoarsénite ZnS, As^2S^3; l'orthosulfoarséniate $(AsS^4)^2Zn^3$; le pyrosulfoarséniate $As^2S^7Zn^2$ et le métasulfoarséniate $(AsS^3)^2Zn$.

16-324-1883. — [579] Berzélius. An. Ph. Chem. Pogg. **7**-145-1826. — [580] Bloxam. Jahresb. 160-1862. — [581] Reichard. Ber. Chem. Gesell. **27**-1019-1894. — [582] Lefèvre. C. R. **110**-

[*H. GIRAN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Antimoniures de zinc $SbZn$ et Sb^2Zn^3. — On les prépare en fondant ensemble les proportions théoriques d'antimoine et de zinc. Ils cristallisent tous les deux en prismes orthorhombiques (593). Ces antimoniures ont été employés pour la préparation de l'antimoniure d'hydrogène pur (594).

Antimoniate de zinc $Sb^2O^6Zn + 6H^2O$. — On traite une dissolution de sulfate de zinc par un antimoniate alcalin (595-596).

Sulfoantimoniate de zinc $3ZnS, Sb^2S^5$. — C'est un corps jaune orangé qui se précipite quand on traite une dissolution de sulfate de zinc par du sulfoantimoniate trisodique SbS^4Na^3 (597).

Iodure de zinc et de bismuth $ZnI^2, 2BiI^3 + 12H^2O$. — On le prépare en saturant une dissolution chaude d'iodure de zinc par de l'iodure de bismuth, et en évaporant à une douce chaleur. Prismes rouges ; altérables à l'air (Linau) (598).

Bromoiodure de zinc et de bismuth $ZnBr^2, BiI^3 + aq$. — On l'obtient, comme le précédent, en remplaçant l'iodure de zinc par le bromure (Linau) (598).

Vanadate de zinc $ZnO, V^2O^5 + 2H^2O$. — Cristaux jaunes, transparents (Ditte) (599).

Fluoxyvanadate de zinc $ZnF^2, ZnO, 2VOF^3 + 14H^2O$. — Cristaux jaunes, clinorhombiques (Baker) (600).

Fluoniobate de zinc $\begin{matrix} Zn^5 \\ H^5 \end{matrix}\Big\} F^{30}Nb^5 + 28H^2O$. — Cristaux insolubles dans l'eau froide, décomposables par l'eau bouillante (Santesson) (601).

Azotoborure de zinc. — En calcinant, au rouge blanc, un mélange d'anhydride borique et de cyanure de zinc, Balmain (602) a obtenu une masse blanche, infusible, de composition inconnue, que ce chimiste considère comme étant un azotoborure de zinc.

Borates acides de zinc. — Quand on dissout de l'hydrocarbonate de zinc dans une solution saturée d'acide borique, et qu'on fait évaporer, il se dépose, à froid, le borate acide $ZnO, 4B^2O^3 + 10H^2O$ et, au-dessus de 50°, $ZnO, 2B^2O^5 + 4H^2O$. Prismes décomposables par l'eau (Ditte) (603).

Borates basiques de zinc. — Le borax, versé dans une solution

405-1890. — (583) Salkowski. B. Soc. Ch. **10**-447-1868 ; J. prakt. Chem. **104**-129-1868. — (584) Debray. B. Soc. Ch. **2**-14-1864. — (585) Demel. Ber. Chem. Gesell. **12**-1279-1879. — (586) Salkowski. Ber. Chem. Gesell. **12**-1446-1879. — (587) Fischer. An. Ph. Chem. Pogg. **9**-261-1827. — (588) Descloizeaux. B. Soc. Ch. **5**-438-1866. — (589) Friedel. B. Soc. Ch. **5**-433-1866. — (590) Coloriano. B. Soc. Ch. **45**-709-1886. — (591) Bette. An. Chem. Pharm. Lieb. **15**-141-1835. — (592) Cooke. Jahresb. 359-1854 ; 389-1855 ; 13-1860. — (593) Stock et Dohr. Ber. Chem. Gesell. **34**-2339-1901 ; **35**-2270-1902. — (594) Heffter. An. Ph. Chem. Pogg. **86**-418-1852. — (595) Senderens. B. Soc. Ch. (3)-**21**-47-1899. — (597) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **52**-233-1841. — (598) Linau. An. Ph. Chem. Pogg. **111**-240-1860. — (599) Ditte. C. R. **104**-1705-1887. — (600) Baker. Ber. Chem. Gesell. **11**-1722-1878. — (601) Santesson.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

chaude de sulfate de zinc, donne un précipité qui a pour composition : $9ZnO, 4B^2O^3 + 9H^2O$; si l'on a employé un excès de borax, on obtient $4ZnO, 3B^2O^3 + 17H^2O$ (Rose) [604]. Ouvrard [605] a isolé le sel anhydre $3ZnO, B^2O^3$.

Borates de zinc ammoniacaux. — On en connaît deux : $ZnO, 5B^2O^3, 8AzH^3 + 9H^2O$ (Ditte) [603], et $ZnO, 2B^2O^3, 4AzH^3 + 6H^2O$ (Büscher) [606].

Bromoborate de zinc $ZnBr^2, 6ZnO, 8B^2O^3$. — Cristaux blancs (Rousseau et Allaire) [607].

Carbonate neutre de zinc. — Nous avons dit qu'il constituait l'un des minerais de zinc les plus abondants (Calamine, Smithsonite). On le prépare par double décomposition. De Sénarmont [608] l'a obtenu, à l'état cristallisé, en chauffant, en tube scellé, à 160°, un mélange de dissolutions de sulfate de zinc et de bicarbonate de sodium. Le sel anhydre cristallisé est rhomboédrique et isomorphe de la calcite. On connaît plusieurs hydrates : $5CO^3Zn + H^2O$ (Rose) [609] ; $2CO^3Zn + H^2O$ (H. S.-C. Deville) [610], et $CO^3Zn + H^2O$ [Kraut [611] Belar [612]].

Bicarbonate de zinc. — Le carbonate neutre précipité se dissout dans l'eau chargée d'anhydride carbonique ; il paraît se former un bicarbonate soluble [613].

Carbonates basiques de zinc. — On en connaît un certain nombre : l'un d'eux est un composé naturel, l'*hydrozincite*. Quand on traite les dissolutions des sels de zinc par des carbonates neutres alcalins, il se précipite d'abord des carbonates neutres, puis des sels basiques dont la composition dépend des conditions de la préparation [Rose [609], Kraut [611]]. On a signalé les suivants :

— $2CO^3Zn, ZnO + H^2O$ (Rose) [609], ou $+ 3H^2O$ (Lefort) [615]. On le prépare en faisant agir une dissolution de bicarbonate de sodium sur du carbonate de zinc.

— $CO^3Zn, ZnO + 3H^2O$. — On précipite une dissolution neutre et froide d'un sel de zinc par du sesquicarbonate de sodium ; si l'on opère à chaud, on obtient $CO^3Zn, ZnO + H^2O$ (Boussingault) [616].

— $2CO^3Zn, 3ZnO + 4H^2O$ (Kraut) [611].

— $CO^3Zn, 2ZnO + 3H^2O$. — Obtenu par Rose [609] en mélangeant des dissolutions très étendues d'un sel de zinc et d'un carbonate alcalin. — L'hydrozincite. $CO^3Zn, 2ZnO + H^2O$, appartient à ce type.

— $2CO^3Zn, 5ZnO + 6H^2O$ (Favre) [617].

B. Soc. Ch. **24**-52-1875. — [602] Balmain. Ph. Mag. (3)-**21**-270-1842. — [603] Ditte. An. Ch. Ph. (5)-**30**-256-1883. — [604] Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **88**-299-1853. — [605] Ouvrard. C. R. **130**-335-1900. — [606] Büscher. An. Chem. Pharm. Lieb. **151**-234-1869. — [607] Rousseau et Allaire. C. R. **116**-1445-1893. — [608] De Sénarmont. C. R. **28**-695-1849 ; An. Ch. Ph. (3)-**32**-154-1851. — [609] Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **85**-107-1852 ; An. Ch. Ph. (3)-**42**-106-1854. — [610] H. Sainte-Claire Deville. An. Ch. Ph. (3)-**35**-455-1852. — [611] Kraut. Z. anorg. Chem. **13**-1-1896. — [612] Belar. Z. Kryst. **17**-122-1889. — [613] Wagner. Z. anal. Chem. **6**-167-1867. — [615] Lefort. J. Pharm. Ch. (3)-**11**-329-1847. — [616] Boussingault. An. Ch. (2)-

[*H. GIRAN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

— $CO^3Zn, 3ZnO + 2H^2O$ (Schindler).

— $CO^3Zn, 7ZnO + 2H^2O$ (Schindler).

Carbonate de zinc ammoniacal $CO^3Zn, 2AzH^3$. — On traite du carbonate de zinc, récemment précipité, par une dissolution de carbonate d'ammonium (Favre)(617); ou bien, on mélange du chlorure de zinc avec de l'ammoniaque en excès, on ajoute une dissolution de carbonate d'ammonium et on laisse évaporer à la température ordinaire (Wœhler)(618). Aiguilles blanches, soyeuses, lentement décomposables par l'eau.

Sulfocarbonate de zinc ZnS, CS^2. — Préparé par Berzélius(619) en précipitant un sel de zinc par du sulfocarbonate de calcium.

Cyanure de zinc $(CAz)^2Zn$. — On le prépare en faisant passer un courant d'acide cyanhydrique dans l'acétate de zinc(620). Il prend aussi naissance dans l'action de la poudre de zinc sur les composés organiques azotés(621). Poudre amorphe, ou prismes orthorhombiques(622), insoluble dans l'eau, décomposable à haute température(623-624). Le cyanure de zinc est lentement décomposé par l'anhydride carbonique(625); il ne forme pas de combinaison moléculaire avec les chlorures (R. Varet)(626).

Cyanure de zinc ammoniacal $ZnCy^2, 2AzH^3 + H^2O$. — Aiguilles prismatiques, décomposables à l'air (R. Varet)(627).

Sulfocyanure de zinc $(SCAz)^2Zn$. — Cristaux solubles dans l'eau et dans l'alcool(628-629).

Sulfocyanure de zinc ammoniacal. — Prismes brillants(628-629).

Siliciure de zinc — Vigouroux(630) n'a pas pu l'obtenir par l'action directe du zinc sur le silicium, à la température du four électrique.

Silicate de zinc SiO^4Zn^2. — Le silicate de zinc se trouve dans la nature. Quand il est anhydre c'est la *willémite*; à l'état hydraté, il constitue la *calamine siliceuse* $SiO^4Zn^2 + 5H^2O$.

La *willémite* a été reproduite artificiellement par Henri Deville(631) en faisant réagir, au rouge vif, le fluorure de silicium sur l'oxyde de zinc, ou le fluorure de zinc sur la silice; par Daubrée(632), en faisant passer un courant de chlorure de silicium sur de l'oxyde de zinc chauffé au rouge, et par Gorgeu(633) en faisant agir la silice hydratée sur un mélange fondu de sulfate de zinc et d'un sulfate alcalin. La *calamine siliceuse* n'a pas été reproduite artificiellement. Le silicate amorphe se prépare en précipitant du sulfate de zinc par du silicate de sodium(634).

29-284-1825. — (617) Favre. An. Ch. Ph. (3)-**10**-474-1844. — (618) Wœhler. An. Ph. Chem. Pogg. **28**-616-1833 — (619) Berzélius. An. Chem. Pharm. Lieb. **46**-150-1843. — (620) Bette. An. Chem. Pharm. Lieb. **31**-214-1859. — (621) Aufschläger. Monatsh. Chem. **13**-268-1892. — (622) Joannis. C. R. **92**-1417-1881; Thèse. Paris. 1882; An. Ch. Ph. (5)-**26**-489-1882. — (623) Wœhler. An. Chem. Pharm. Lieb. **89**-376-1854. — (624) Rammelsberg. An. Chem. Pharm. Lieb. **64**-300-1847. — (625) Naudin et De Montholon. C. R. **83**-345-1876; B. Soc. Ch. **26**-122-1876. — (626) R. Varet. C. R. **106**-1080-1888. — (627) R. Varet. C. R. **105**-1070-1887. — (628) Meitzendorff. An. Ph. Chem. Pogg. **56**-63-1842. — (629) Fleischer. An. Chem. Pharm. Lieb. **179**-233-1875. — (630) Vigouroux. C. R. **123**-115-1896. — (631) H. Sainte-Claire Deville. C. R. **52**-1304-1861. — (632) Daubrée. C. R. **39**-135-1854. — (633) Gorgeu. B. Soc. Ch. **47**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le silicate anhydre cristallise dans le système rhomboédrique et le silicate hydraté dans le système orthorhombique. Ils sont, l'un et l'autre, solubles dans les acides, avec dépôt de silice gélatineuse.

Fluosilicate de zinc $ZnF^2, SiF^4 + 6H^2O$. — Il est cristallisé en rhomboèdres (Marignac)[636].

Silicioarséniure de zinc. — Son existence a été signalée par Winckler[637], mais sa composition n'est pas connue.

Fluotitanate de zinc $ZnF^2, TiF^4 + 6H^2O$. — Rhomboédrique, isomorphe du fluosilicate de zinc (Marignac)[636].

Titanates de zinc. — Lévy[638] en a décrit plusieurs :
$ZnO, 5TiO^2$; $2ZnO, TiO^2$; $3ZnO, 2TiO^2$; ZnO, TiO^2 et $4ZnO, 5TiO^2$.

Fluozirconates de zinc. — On en connaît deux :
$ZnF^2, ZrF^4 + 6H^2O$ et $2\,ZnF^2, ZrF^4 + 12H^2O$. Marignac[636] les a préparés par le mélange des deux fluorures. Le premier est rhomboédrique et isomorphe des composés correspondants du silicium et du titane; le second est clinorhombique.

Alliages de zinc et d'étain. — Rudberg[639], Calvert et Johnson[640], Slater[641], Maey[642] ont préparé un certain nombre d'alliages de zinc et d'étain en fondant ensemble les deux métaux. Ce sont :
$ZnSn$; $ZnSn^2$; $ZnSn^3$; $ZnSn^4$; $ZnSn^6$; $ZnSn^{12}$; Zn^3Sn; Zn^3Sn; Zn^4Sn; Zn^5Sn, et $Zn^{10}Sn$. Ces alliages sont plus durs que les métaux constituants; il est probable que plusieurs d'entre eux sont des mélanges.

Fluostannate de zinc $ZnF^2, SnF^4 + 6H^2O$. — Rhomboédrique, isomorphe des fluosilicate, fluotitanate et fluozirconate de zinc (Marignac)[636].

Stannate de zinc $SnO, ZnO^2 + 2H^2O$ (Moberg).

Sulfate de zinc et de cœsium $SO^4Zn, SO^4Cs + 6H^2O$ (Bunsen et Kirchoff)[643].

Sulfate de zinc et de rubidium $SO^4Zn, SO^4Rb + 6H^2O$ (Bunsen et Kirchoff)[643].

Alliage de zinc et de potassium. — Les deux métaux se combinent à haute température en donnant une masse cassante, granuleuse, oxydable à l'air, rapidement décomposable par l'eau, et, surtout, par les acides (Gay-Lussac et Thénard)[644].

Fluorure de zinc et de potassium. — Petits cristaux que l'on obtient en évaporant le mélange de deux dissolutions (Berzélius)[645].

146-1887. — [634] Traube. Ber. Chem. Gesell. **26**-2735-1893. — [636] Marignac. An. Ch. Ph. (5)-**60**-257-1860. — [637] Winckler. J. prakt. Chem. **91**-193-1864. — [638] Lévy. C. R. **105**-378-1887; **107**-421-1888. — [639] Rudberg. An. Ph. Chem. Pogg. **18**-240-1830. — [640] Calvert et Johnson. Ph. Mag. (4)-**18**-354-1859. — [641] Slater. Polyt. J. Dingler **149** 416-1858. — [642] Maey. Z. ph. Chem. **38**-289-1901. — [643] Bunsen et Kirchoff. An. Ph.

[*H. GIRAN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Chlorure de zinc et de potassium $2KCl, ZnCl^2$. — On le prépare par évaporation du mélange des deux chlorures*. Cristaux rhomboédriques, très déliquescents [Pierre (646) ; Marignac (647)].

Iodure de zinc et de potassium ZnI^2, KI. — Cristaux très déliquescents (Rammelsberg) (648).

Periodate de zinc et de potassium $(IO^4)^2Zn, 3ZnO, 2IO^4K + 4H^2O$ (Rammelsberg) (649).

Oxyde de zinc et de potassium. — L'oxyde de zinc précipité se dissout aisément dans la potasse; l'addition d'alcool à cette solution ou l'ébullition en fait déposer les sels cristallisés $(KO)^2Zn$ et $(KO)^2Zn, ZnO$. [Frémy (650), Runge (651), Laur (652)].

Sulfure de zinc et de potassium $3ZnS, K^2S$. — Préparé par Schneider (653) en fondant ensemble, à haute température, un mélange de sulfure de zinc, de carbonate de potassium et de soufre, et reprenant ensuite par l'eau. Cristaux incolores, inaltérables à l'air, indécomposables par l'eau, même à chaud, facilement attaquable par les acides, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Sulfite de zinc et de potassium $(SO^3)^4K^2Zn^3 + 7,5H^2O$ (Berglund) (654).

Sulfate de zinc et de potassium $SO^4Zn, SO^4K^2 + 6H^2O$. — Cristaux clinorhombiques [Pierre (646), Graham (655), Tobler (656)].

Séléniate de zinc et de potassium. — On connaît deux hydrates de ce sel :

$SeO^4Zn, SeO^4K^2 + 6H^2O$, quand on évapore la dissolution à froid.

$SeO^4Zn, SeO^4K^2 + 2H^2O$, quand on évapore la dissolution à $t > 70^\circ$.

Le premier cristallise dans le système clinorhombique; le second dans le système triclinique (Topsoë).

Azotites de zinc et de potassium — $(AzO^2)^2Zn, 2AzO^2K + H^2O$, cristallisé en prismes déliquescents (Lang) (657) ; et $(AzO^2)^5K^3Zn + 5H^2O$, en cristaux très hygroscopiques (Rosenheim et Oppenheim) (658).

Hypophosphate de zinc et de potassium $P^2O^6ZnH^2$, $3P^2O^6K^2H^2 + 15H^2O$. — Composé amorphe (Bansa) (659).

Phosphates de zinc et de potassium. — Ouvrard (660) a préparé l'orthophosphate PO^4ZnK et le pyrophosphate $P^2O^7ZnK^2$.

* La plupart des sels doubles, dont il va être question, se préparent par évaporation du mélange des dissolutions des deux sels ; on ne rappellera pas, chaque fois, ce mode de préparation.

Chem. Pogg. **113**-537-1861. — (644) Gay-Lussac et Thénard. Recherches physico-chimiques **1**-221-1811. — (645) Berzélius. An. Ph. Chem. Pogg. **1**-26-1824. — (646) Pierre. An. Ch. Ph. (3)-**16**-259-1846. — (647) Marignac. An. Min. (5)-**12**-15-1857. — (648) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **43**-665-1838. — (649) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **134**-568 et 499-1868. — (650) Frémy. C. R. **15**-1106-1842. — (651) Runge. An. Ph. Chem. Pogg. **16**-129-1829. — (652) Laux. An. Chem. Pharm. Lieb. **9**-183-1834. — (653) Schneider. An. Ph. Chem. Pogg. **149**-381-1873. — (654) Berglund. B. Soc. Ch. **21**-212-1874. — (655) Graham. Ph. Mag. **18**-417-1804. — (656) Tobler. An. Chem. Pharm. Lieb. **95**-193-1855. — (657) Lang. An. Ph. Chem.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Arséniate de zinc et de potassium. — $2ZnO, K^2O, As^2O^5$ (Lefèvre) [661].

Vanadate de zinc et de potassium. — $V^5O^{14}ZnK + 8H^2O$ (Radau) [662].

Carbonate de zinc et de potassium $6CO^3Zn, 4CO^3K^2, CO^3H^2 + 7H^2O$. — Prismes hexagonaux (Henri Deville) [663].

Cyanure de zinc et de potassium $(CAz)^2Zn, 2KCAz$. — Octaèdres réguliers [Frésénius, Berthelot [664]].

Fluorure de zinc et d'ammonium $ZnF^2, 2AzH^4F + 2H^2O$. — Cristaux striés (Wagner) [665].

Chlorures de zinc et d'ammonium — $ZnCl^2, AzH^4Cl + 2H^2O$. — Cristaux très solubles dans l'eau qui se déshydratent à 135° (Hautz) [666].

— $ZnCl^2, 2AzH^4Cl$. — Cristaux orthorhombiques [Pierre [646], Rammelsberg [677], Marignac [668]]. Il forme un hydrate, $ZnCl^2, 2AzH^4Cl + H^2O$, qui se dépose quand on évapore la dissolution en présence de l'acide chlorhydrique [Hautz [666], Golfier-Bassayre].

—$ZnCl^2, 3AzH^4Cl$. — Cristaux orthorhombiques (Marignac) [668].

— $ZnCl^2, 4AzH^4Cl$. — On évapore la dissolution en présence de l'acide chlorhydrique (Dehérain) [669].

Bromure de zinc et d'ammonium $ZnBr^2, 2AzH^4Br + H^2O$. — Lamelles déliquescentes [Bœdeker [670], André [671]].

Iodure de zinc et d'ammonium ZnI^2, AzH^4I. — Cristaux déliquescents (Rammelsberg) [648].

Sulfite de zinc et d'ammonium $(SO^3)^2Zn(AzH^4)^2$ (Berglund) [654].

Sulfate de zinc et d'ammonium $SO^4Zn, SO^4(AzH^4)^2 + 6H^2O$. — Cristaux clinorhombiques [Pierre [646], Marignac [668], von Kobell [672], De Sénarmont [673]].

Séléniate de zinc et d'ammonium $SeO^4Zn, SeO^4(AzH^4)^2 + 6H^2O$. — Cristaux clinorhombiques (Topsoë).

Phosphates neutre de zinc et d'ammonium PO^4ZnAsH^4. — Debray [674] l'a préparé à l'état anhydre en précipitant, à une température supérieure à 80°, une dissolution de sulfate de zinc par un excès de phosphate d'ammonium. Si l'on opère à froid, on obtient un hydrate à $2H^2O$ (Bette [675], Schweikert [676]).

Pogg. **118**-282-1863. — [658] Rosenheim et Oppenheim. Z. anorg. Chem. **28**-171-1901. — [659] Bansa. Z. anorg. Chem. **6**-148-1894. — [660] Ouvrard. C. R. **106**-1729-1888. — [661] Lefèvre. C. R. **110**-405-1890. — [662] Radau. An. Chem. Pharm. Lieb. **251**-114-1889. — [663] H. Sainte-Claire Deville. An. Ch. Ph. (3)-**33**-99-1851. — [664] Berthelot. C. R. **128**-630 et 706-1899. — [665] Wagner. Ber. Chem. Gesell. **19**-896-1886. — [666] Hautz. An. Chem. Pharm. Lieb. **66**-287-1848. — [667] Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **94**-507-1855. — [668] Marignac. An. Min. (5)-**12**-1-1857. — [669] Dehérain. Thèse. Paris, 1859. — [670] Bœdeker. Jahresb. 17-1860. — [671] André. C. R. **96**-704-1883. — [672] Von Kobell. J. prakt. Chem. **28**-492-1843; **31**-320-1844. — [673] De Sénarmont. An. Ch. Ph. (3)-**33**-391-1851. — [674] Debray. C. R. **59**-

[*H. GIRAN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Phosphate acide de zinc et d'ammonium $PO^4HZn, PO^4H^2AzH^4 + H^2O$ (Debray).

Phosphates basiques de zinc et d'ammonium $(PO^4)^6Zn^5(AzH^4)^8, ZnO$ (Schweikert) [676], et $(PO^4)^2HZn(AzH^4)^3, ZnO + 6H^2O$ (Rother) [677].

Carbonate de zinc et d'ammonium $(CO^3)^2HZnAzH^4, 2ZnO + H^2O$. — Poudre cristalline, blanche (Kassner) [678].

Alliage de zinc et de sodium. — En chauffant, au rouge, 4 parties de zinc avec une partie de sodium, on obtient un alliage bleu gris, cassant, en fines lamelles. Il s'oxyde lentement à l'air, est faiblement décomposé par l'eau et très facilement par les acides. Un alliage, à 96 pour 100 de zinc, cristallise en cubes [679-680].

Chlorure de zinc et de sodium $ZnCl^2, 2NaCl + 3H^2O$. — Prismes hexagonaux réguliers, très déliquescents (Marignac) [668].

Iodure de zinc et de sodium $ZnI^2, 2NaI + 3H^2O$. — Cristaux très déliquescents (Rammelsberg) [648].

Oxyde de zinc et de sodium $Zn\begin{matrix}O\,Na\\OH\end{matrix} + 5H^2O$. — Longues aiguilles blanches, soyeuses (Förster et Günther) [681]. Comey et Jackson [682], en dissolvant, à chaud, de l'oxyde de zinc dans une dissolution de soude et précipitant par l'alcool, ont préparé deux combinaisons doubles dans lesquelles le zinc se trouve à l'état de bioxyde :

$$(ZnO^2, NaH)^2 + 7H^2O \text{ et } Zn^3O^6, Na^4H^2 + 17H^2O.$$

Sulfure de zinc et de sodium $3ZnS, Na^2S$. — On le prépare comme le composé correspondant du potassium. Poudre cristalline, couleur chair, légèrement oxydable à l'air, lentement décomposable par l'eau, rapidement par les acides (Schneider) [653].

Hyposulfite de zinc et de sodium $2S^2O^3Zn, 3S^2O^3Na^2 + 10H^2O$. — Masse gommeuse, très déliquescente (Vortmann et Padberg) [683].

Sulfite de zinc et de sodium $(SO^3)^4Na^2Zn^3 + 7,5H^2O$ (Berglund) [654].

Sulfate de zinc et de sodium $SO^4Zn, SO^4Na^2 + 4H^2O$. — On évapore lentement le mélange des dissolutions de sulfate de zinc et de sulfate neutre ou, mieux, de sulfate acide, de sodium. Cristaux clinorhombiques, déliquescents [Graham [655], Miller [684], Bucholz [685]].

Phosphate de zinc et de sodium PO^4ZnNa. — On le prépare en fondant ensemble une molécule de phosphate disodique et deux molé-

40-1864. — [675] Bette. An. Chem. Pharm. Lieb. **15**-129-1835. — [676] Schweikert. An. Chem. Pharm. Lieb. **145**-57-1868. — [677] Heintz. An. Chem. Pharm. Lieb. **143**-356-1867. — [678] Kassner. Ar. der Pharm. (3)-**27**-673-1889. — [679] Gay-Lussac et Thénard. Recherches physico-chimiques **1**-243-1811. — [680] Rieth et Beilstein. An. Chem. Pharm. Lieb. **123**-245-1862; **126**-248-1863. — [681] Förster et Günther. Chem. Centr. Bl. I-447-1900. — [682] Comey et Jackson. Am. Chem. J. **11**-145-1889. — [683] Vortmann et Padberg. Ber. Chem. Gesell. **22**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

cules de sulfate de zinc. On pulvérise et on reprend par l'eau; le phosphate double, peu soluble, se dépose (Scheffer)(686). Ouvrard(660) a aussi préparé ce sel double, ainsi que le phosphate $(PO^4)^2ZnNa^4$. Enfin Schwarz(687), en précipitant le sulfate de zinc par du phosphate trisodique, a obtenu le phosphate double : $4ZnO, Na^2O, 3P^2O^5 + 19H^2O$.

Pyrophosphate de zinc et de sodium. — On n'en connaît qu'un : $P^2O^7ZnNa^2$ [Pahl(688), Wallroth(689), Ouvrard(660)].

Trimétaphosphate de zinc et de sodium $(PO^3)^3ZnNa$ (Fleitmann et Henneberg)(690).

Arséniate de zinc et de sodium AsO^4NaZn. — Obtenu par Lefèvre(661) en faisant agir de l'oxyde de zinc sur de l'arséniate de sodium. Le même chimiste a aussi préparé le pyroarséniate $As^2O^7Na^2Zn$.

Carbonate de zinc et de sodium $8Co^3Zn, 3CO^3Na^2 + 8H^2O$ [H. S.-C. Deville(665), Wœhler(691)]. Kraut(692) a signalé l'existence d'un autre sel double : $3CO^3Zn, CO^3Na^2 + 3H^2O$.

Cyanure de zinc et de sodium $(CAz)^2Zn, NaCAz + 2,5H^2O$. — On le prépare en dissolvant de l'oxyde ou du carbonate de zinc dans du cyanure de sodium (Rammelsberg).

Alliage de zinc et de calcium. — On obtient des alliages dont la composition chimique est inconnue en chauffant un mélange de chlorure de calcium, de zinc et de sodium. Tarugi(693) chauffe, au rouge, du carbure de calcium avec un sel de zinc. Par la combinaison directe des deux métaux, Moissan(694) a préparé un alliage très cassant. Un alliage à 95,10 Zn pour 4,90 Ca est cristallisé en octaèdres [Caron(695), Von Rath(696), Norton et Twitschell(697)].

Hydrate d'oxydes de zinc et de calcium $Zn^2CaH^2O^4 + 4H^2O$. — On verse une dissolution ammoniacale d'oxyde de zinc dans beaucoup d'eau de chaux; on redissout le précipité dans l'ammoniaque et on évapore en présence de l'acide sulfurique. Corps bien cristallisé (Bertrand)(698).

Alliage de zinc et de strontium. — Obtenu par H. Gautier(699), en réduisant, par le sodium, un mélange de chlorure ou d'iodure de strontium et de zinc et enlevant, par l'alcool absolu, l'excès de sodium.

Hydrate d'oxydes de zinc et de strontium $Zn^2SrH^2O^4 + 7H^2O$. — On dissout l'hydrate de strontium dans de l'eau chaude et on

2637-1889. — (684) Miller. Ph. Mag. (3)-**31**-540-1847. — (685) Bucholz. Ar. der Pharm. (2)-**127**-66-1866. — (686) Scheffer. An. Chem. Pharm. Lieb. **145**-53-1868. — (687) Schwarz. Z. anorg. Chem. **9**-265-1895. — (688) Pahl. B. Soc. Ch. **19**-115-1873. — (689) Wallroth. B. Soc. Ch. **39**-316-1883. — (690) Fleitmann et Henneberg. An. Chem. Pharm. Lieb. **65**-304-1848. — (691) Wœhler. An. Ph. Chem. Pogg. **28**-616-1833. — (692) Kraut. Z. anorg. Chem. **13**-11-1896. — (693) Tarugi. Gazzet. ch. ital. **29**-I-509-1899. — (694) Moissan. B. Soc. Ch. (3)-**21**-897-1899. — (695) Caron. C. R. **50**-547-1860. — (696) Von Rath. An. Ph. Chem. Pogg. **136**-434-1869. — (697) Norton et Twitschell. Am. Chem. J. **10**-70-1888. — (698) Bertrand. C. R. **115**-959 et 1028-1892. — (699) H. Gautier. C. R. **133**-1005-1901. — (700) Warner. Chem. N-

[*H. GIRAN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ajoute une solution de sulfate de zinc additionnée d'ammoniaque; on filtre et on évapore à froid. Aiguilles cristallines (Bertrand) ([698]).

Chlorure de zinc et de baryum $ZnCl^2, BaCl^2 + 4H^2O$. — Ce sont des aiguilles déliquescentes (Warner) ([700]).

Iodure de zinc et de baryum $2ZnI^2, BaI^2$. — Cristaux très hygroscopiques, déliquescent, préparé par Rammelsberg ([648]).

Hydrate de zinc et de baryum $Zn^2BaH^2O^4 + 7H^2O$. — On le prépare comme la combinaison correspondante du strontium. Aiguilles cristallines (Bertrand) ([698]).

Cyanure de zinc et de baryum $(CAz)^2Zn, (CAz)^2Ba + 2H^2O$. — Gros cristaux, préparé par Weselsky ([701]).

Alliage de zinc et de cérium. — Obtenu en fondant un mélange de chlorure de cérium, de zinc et de sodium (Radominski) ([702]).

Chloroiodure de zinc et de cérium $ZnI^2, CeCl^2$. — Très soluble dans l'eau (Holzmann) ([703]).

Azotates de zinc et de cérium. — $C^2O^5, 3Az^2O^5, 3(AzO^3)^2Zn + 24H^2O$ (Lange)([704]), et $CeO^2, 2Az^2O^5, (AzO^3)^2Zn + 9H^2O$ (Holzmann)([705]).

Azotate de zinc et de lanthane $3(AzO^3)^2Zn + La^2O^5, 3Az^2O^5 + 24H^2O$.

Sulfate de zinc et de glucinium $2SO^4Gl, 3SO^4Zn + 55H^2O$. — Prismes clinorhombiques (Klatzo) ([705]).

Alliage de zinc et de magnésium. — Préparé en fondant ensemble les deux métaux dans un courant d'hydrogène (Parkinson) ([706]).

Chlorure de zinc et de magnésium $ZnCl^2, MgCl^2 + 6H^2O$. — Très déliquescent (Warner) ([700]).

Sulfates de zinc et de magnésium. — On en a isolé plusieurs : $SO^4Zn, SO^4Mg + 14H^2O$ (Pierre) ([646]); $3SO^4Zn, 5SO^4Mg + 56H^2O$ (Schiff) ([707]). De plus, Hollmann ([708]) a démontré l'existence des deux combinaisons : $2(SO^4Mg, 7H^2O) + (SO^4Zn, 7H^2O)$ et $(SO^4Mg, 7H^2O) + (SO^4Zn, 7H^2O)$.

Schiff ([707]) a aussi préparé quelques sulfates triples : $SO^4Zn, SO^4Mg, 2SO^4K^2 + 12H^2O$; $SO^4Zn, SO^4Mg, 2SO^4(AzH^4)^2 + 12H^2O$; $SO^4Zn, SO^4Mg, SO^4K^2, SO^4(AzH^4)^2 + 12H^2O$.

H. Giran,

Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de l'Université de Montpellier.

27-271-1873; **28**-186-1873. — ([701]) Weselsky. Ber. Chem. Gesell. **2**-589-1869. — ([702]) Radominski. B. Soc. Ch. **23**-194-1875. — ([703]) Holzmann. J. prakt. Chem. **84**-76-1861. — ([704]) Lange. J. prakt. Chem. **82**-129-1861. — ([705]) Klatzo. Jahresb. 205-1868. — ([706]) Parkinson. J. Chem. Soc. (2)-**5**-117-1867. — ([707]) Schiff. An. Chem. Pharm. Lieb. **107**-64-1858. — ([708]) Hollmann. Z. ph. Chem. **37**-193-1901; **40**-577-1902.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

CADMIUM Cd = 112,4

État naturel. — Le cadmium n'est pas connu à l'état natif. Au point de vue minéralogique, on ne connaît guère qu'un seul composé défini de ce métal, la *greenockite* (sulfure de cadmium; Ecosse, Bohême, Pensylvanie). Ce minerai est rare; il cristallise dans le système hexagonal, comme la wurtzite. On a encore signalé l'existence de l'oxyde de cadmium, cristallisé en octaèdres (en Sardaigne) [1]. On rencontre du cadmium dans presque tous les minerais de zinc, en particulier dans la blende et dans le carbonate, qui peuvent contenir jusqu'à 3 pour 100 de ce métal [2à5]; le sulfate de zinc du Harz en contient aussi (Bunsen) [6]. Enfin, certaines houilles renferment de petites quantités de cadmium (Richardson) [7].

Le cadmium vaut, actuellement, 15 à 20 fr. le kg.

Historique. — Le cadmium fut découvert, en 1817, par Stromeyer [2]. Au cours d'une inspection des pharmacies du Hanovre, ce chimiste constata que certains échantillons d'oxyde de zinc, dissous dans un acide, donnaient un précipité jaune avec l'hydrogène sulfuré. Il isola le métal contenu dans ce sulfure et lui donna le nom de *cadmium*. Cependant, plusieurs chimistes attribuèrent ce précipité jaune à la présence de l'arsenic, et cette opinion se généralisa au point de provoquer l'interdiction de la vente de l'oxyde de zinc qui contenait cette impureté. Un fabricant, Hermann [8], atteint par cette interdiction, reprit l'étude de ce précipité jaune et montra qu'il était formé par du sulfure, non pas d'arsenic, mais d'un nouveau métal qu'il isola et identifia avec le cadmium de Stromeyer.

Préparation. — Dans le traitement des minerais de zinc, le cadmium, qui s'y trouve mélangé, est aussi mis en liberté et, à cause de sa plus grande volatilité et de sa facile oxydabilité, vient se condenser, surtout à l'état d'oxyde de cadmium, à l'extrémité des appareils à condensation, c'est-à-dire dans les boîtes à gris de zinc. On en rencontre aussi dans les *cadmies*, ou oxyde de zinc impur, d'où le nom donné à ce métal.

Tout le cadmium, que l'on trouve dans le commerce, a pour origine les minerais de zinc; on le prépare surtout dans les usines de Silésie.

Le mélange d'oxyde de zinc et d'oxyde de cadmium (contenant jusqu'à 10 pour 100 de ce dernier) est réduit par le charbon dans des cylindres analogues à ceux que l'on emploie, dans la méthode belge, pour l'extrac-

(1) Neumann et Wittich. Chem. Zeit. **25**-561; Chem. Centr. Bl. II-372-1901. — (2) Stromeyer. An. Ph. Gilbert **60**-193-1818; J. Chem. Ph. Schweig. **22**-362-1818. — (3) Stadler. J. prakt. Chem. **91**-359-1864. — (4) Damour. J. prakt. Chem. **13**-354-1838. — (5) Blum. Jahresb. 754-1858. — (7) Richardson. Jahresb. 1120-1847-48. — (8) Hermann. An. Ph. Gilbert **59**-95

[*H. GIRAN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

tion du zinc. Il est bon d'opérer à une température qui ne dépasse pas 850° à 900°; dans ces conditions, l'oxyde de zinc est peu réduit et le métal qui en résulte distille mal, car il est au-dessous de son point d'ébullition; l'oxyde de cadmium, au contraire, se réduit aisément à cette température, et le métal produit distille facilement, car il est chauffé au-dessus de son point d'ébullition. Ce cadmium contient du zinc; en le distillant de nouveau, à la même température que dans l'opération précédente et en présence d'un peu de charbon, on obtient un produit plus pur.

Le cadmium, ainsi préparé, renferme encore du zinc et, souvent, un peu de cuivre. Pour le purifier, on le dissout dans l'acide sulfurique étendu et on traite cette dissolution par l'hydrogène sulfuré qui précipite, en même temps que le cadmium, le cuivre et un peu de zinc. Le mélange des sulfures est dissous dans l'acide chlorhydrique, puis traité par le carbonate d'ammonium en excès; ce réactif précipite le cadmium seul à l'état de carbonate, car il dissout les carbonates de cuivre et de zinc. Le carbonate de cadmium est lavé, séché et calciné, puis réduit par le charbon dans une cornue en porcelaine. Le métal que l'on recueille est enfin coulé en petits cylindres; c'est sous cette forme qu'il est livré au commerce ([2 et 9]).

La plus grande difficulté que l'on rencontre dans la préparation du cadmium provient de sa facile oxydabilité. Il faut éviter soigneusement d'opérer en présence de l'air pour obtenir un métal qui ne soit pas souillé d'oxyde.

Winkler ([10]) a préparé du cadmium en réduisant son oxyde par le magnésium. Les procédés électrolytiques ont été employés par quelques chimistes pour obtenir le métal pur : Bertrand ([11]) électrolyse le chlorure double de cadmium et d'ammonium ou le bromure de cadmium; Mylius et Funk ([12]), puis Barral ([13]) se sont servis d'une dissolution de sulfate de cadmium.

Propriétés physiques et mécaniques. — Le cadmium est un métal blanc, ressemblant plutôt à l'étain qu'au zinc. Il cristallise en octaèdres réguliers; on obtient ces cristaux en distillant le métal dans un courant d'hydrogène [Rose ([14]); Kœmmerer ([15])]. D = 8,52 à 8,69. Coefficient de dilatation linéaire = 0.0000310 (Fizeau) ([16]); coefficient de dilatation cubique = 0,0000808 (Matthiessen) ([17]); chaleur spécifique = 0,0567 (Person) ([18]).

La conductibilité calorifique du cadmium est 0,577, celle de l'argent étant prise pour unité. La résistance électrique d'un fil de 1 mètre de longueur et de 1 millimètre carré de section est de 0ω,0676; cette résis-

et 113-1818; **66**-276-1820. — ([9]) Hollander. Ar. Kastner **12**-145-1838. — ([10]) Winkler. Ber. Chem. Gesell. **23**-128-1890. — ([11]) Bertrand. C. R. **83**-854-1876. — ([12]) Mylius et Funk. Z. anorg. Chem. **13**-157-1896; Chem. Centr. Bl. II-1088-1896. — ([13]) Barral. B. Soc. Ch. (3)-**29**-212-1903. — ([14]) Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **85**-293-1852. — ([15]) Kœmmerer. Ber. Chem. Gesell. **7**-1724-1874. — ([16]) Fizeau. C. R. **68**-1125-1869. — ([17]) Matthiessen. An. Ph. Chem. Pogg. **130**-50-1867. — ([18]) Person. An. Ch. Ph. (3)-**24**-273-1848. — ([19]) De La

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

tance croît avec la température et double sensiblement au moment de la fusion (De La Rive) [19]. Le cadmium est diamagnétique (Faraday) [20].

PF = 320° [Person [18]; Von Riemsdick [21]]; 315° (Wood) [22]; 310° à 320° (Nies et Winkelmann) [23]. Chaleur de fusion = 1366^{cal} (Person) [18]. La constante capillaire du cadmium fondu a été mesurée par Quincke [24].

PE = 720° (Becquerel); 770° (Carnelley); 860° puis 815° (H. S.-C. Deville et Troost) [25]; 778° (D. Berthelot) [26]. Mais le cadmium émet des vapeurs sensibles à des températures bien inférieures à son point d'ébullition et même à l'état solide, à 160° (Demarçay) [27]. $DV_{10000} = 3,94$ (H. S.-C. Deville et Troost) [28]; $DV_{17400} = 4,36$ (Biltz) [29]. La densité de vapeur théorique, correspondant à la formule Cd, est 3,89; le cadmium est donc monoatomique.

Le spectre d'émission du cadmium se compose d'un grand nombre de raies, dont les plus brillantes se trouvent dans le vert, le bleu et l'orangé [H. Becquerel [30]; Lecoq de Boisbaudran [31]; Fabry [31 a]; Maurice Hamy [31 b]]; son spectre d'absorption a été étudié par Lockyer et Roberts [32] et par Grünwald [33].

Le cadmium est mou, très malléable et très ductile. Il est flexible et produit, quand on le courbe, un bruit qui rappelle le cri de l'étain. Wertheim [34] a mesuré son coefficient d'élasticité.

Propriétés chimiques. — Les propriétés chimiques du cadmium et celles de ses composés rapprochent étroitement ce métal du zinc; mais l'énergie chimique du cadmium est moindre, aussi le premier de ces deux métaux est-il déplacé de ses sels par le second. On a même utilisé cette propriété pour leur séparation : l'alliage est dissous dans un acide étendu, une lame de zinc, plongée dans la dissolution, en précipite le cadmium.

Le cadmium se combine directement avec un certain nombre de métalloïdes, en particulier avec Cl, Br, I, O et S, mais en produisant moins de chaleur que n'en dégage le zinc dans les mêmes circonstances. Le cadmium chauffé brûle dans l'oxygène; le soufre ne se combine que superficiellement avec ce métal; le sélénium et le tellure s'unissent aussi avec lui, en dégageant de la chaleur. Le phosphore et l'arsenic donnent, au rouge, des phosphures et des arséniures.

Le cadmium possède, comme le zinc, des propriétés réductrices, mais moins prononcées. Il est inaltérable dans l'eau, même à l'ébullition et ne

Rive. C. R. **57**-698-1863. — [20] Faraday. Ph. T. Roy. Soc. 41-1846. — [21] von Riemsdick. Chem. N. **26**-32-1872. — [22] Wood. Chem. N, **6**-155-1862. — [23] Nies et Winkelmann. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-**13**-43-1881. — [24] Quincke. An. Ph. Chem. Pogg. **135**-642-1868. — [25] H. Sainte-Claire Deville et Troost. C. R. **90**-773-1880. — [26] D. Berthelot. C. R. **131**-380-1900; **134**-705-1902. — [27] Demarçay. C. R. **95**-183-1882. — [28] H. Sainte-Claire Deville et Troost. C. R. **49**-239-1859; An. Ch. Ph. (3)-**58**-257-1860. — [29] Biltz. Chem. Centr. Bl. I-770-1895; Z. ph. Chem. **19**-385-1896. — [30] H. Becquerel. C. R. **99**-376-1884. — [31] Lecoq de Boisbaudran. Spectres lumineux. Paris pl. 20-139-1874. — [31 a] Fabry. C. R. **138**-854-1904. — [31 b] Maurice Hamy. C. R. **138**-1156-1904. — [32] Lockyer et Roberts. Proc. Roy. Soc. **22**-374-1874; **23**-344-1875. — [33] Grünwald. Monatsh. Chem. **9**-956-1888. — [34] Wertheim. An. Ch. Ph. (3)-**12**-385-1844. — [35] Re-

[*H. GIRAN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

la décompose qu'au rouge (Regnault) ([35]). Il s'oxyde légèrement à l'air humide (Bonsdorff) ([36]), et est attaqué par l'eau alcalinisée(Vogel) ([37]). Le potentiel d'oxydation de ce métal est de $0^v,48$; celui qui provoque le dégagement d'oxygène est de $1^v,65$ (Cœhn et Osaka) ([38]). L'acide sulfureux dissous attaque le cadmium en donnant de l'hyposulfite, du sulfite, du trithionate et du sulfure (Schweitzer) ([39]); il se produit aussi de l'hydrosulfite (Willm). Chauffé dans un courant de gaz sulfureux, le métal donne un mélange de sulfate et de sulfure (Uhl) ([40]) : $2Cd + 2SO^2 = SO^4Cd + CdS$. Le cadmium se dissout lentement dans les acides chlorhydrique et sulfurique étendus, avec dégagement d'hydrogène, plus facilement dans l'acide azotique étendu en donnant de l'oxyde azoteux et de l'oxyde azotique; au contact du platine, l'acide azotique concentré ne l'attaque pas (Schœnn) ([41]). A 350° le cadmium déplace les métaux dans Cu^2S et FeS (Colson) ([42]). Il réduit ses propres sels lorsqu'il forme l'élément le plus oxydable d'un couple tel que Au — Cd (Raoult) ([43]). Le cadmium agit, à distance, sur la plaque photographique, mais avec moins d'intensité que le zinc (Colson) ([44]).

Propriétés physiologiques. — Les vapeurs de cadmium sont suffocantes et produisent, sur les lèvres, la sensation d'une saveur désagréable; elles occasionnent des maux de tête et des nausées (Wood) ([45]). D'après Richet ([46]), le cadmium est toxique et antiseptique.

État allotropique. — Le cadmium colloïdal a été préparé par Bredig ([47]) sous la forme d'une dissolution très rapidement oxydable à l'air.

Caractères et analyse. — Les sels de cadmium donnent, avec l'hydrogène sulfuré et avec le sulfure d'ammonium, un précipité jaune de sulfure de cadmium, insoluble dans le sulfure d'ammonium, soluble, à chaud, dans l'acide azotique. La potasse et l'ammoniaque y produisent un précipité blanc d'oxyde de cadmium hydraté, le ferricyanure de potassium un précipité jaune (Iles) ([48]) et le zinc un dépôt de cadmium.

On dose généralement ce métal à l'état d'oxyde, par précipitation au moyen du carbonate de potassium et transformation du carbonate de cadmium en oxyde anhydre par calcination. On le dose aussi fréquemment à l'état de sulfure ([49] à [51]) et, parfois, de sulfate, d'oxalate (Von Reis) ([52]) ou de pyrophosphate (Ad. Carnot et Proromant) ([53]). La méthode électrolytique a été employée par un grand nombre de chimistes ([54] à [64]). Quel-

gnault. An. Ch. Ph. (2)-**62**-351-1836. — ([36]) Bonsdorff. An. Ph. Chem. Pogg. **42**-536-1857. — ([37]) Vogel. J. prakt. Chem. **14**-107-1858. — ([38]) Cœhn et Osaka. Z. anorg. Chem. **34**-86-1903. — ([39]) Schweitzer. Chem. N. **23**-293-1871. — ([40]) Uhl. Ber. Chem. Gesell. **23**-2153-1890. — ([41]) Schœnn. Z. anal Chem. **10**-291-1871. — ([42]) Colson. C. R. **129**-825-1899. — ([43]) Raoult. C. R. **76**-156-1873. — ([44]) Colson. C. R. **123**-49-1896. — ([45]) Wood. Chem. N. **6**-155-1862. — ([46]) Richet. C. R. **93**-649-1881; **97**-1004-1883. — ([47]) Bredig. Z. ph. Chem. **32**-127-1900; Chem. Centr. Bl. I-526-1899; I-531-1900. — ([48]) Iles. Chem. N. **34**-16-1876. — ([49]) Lœwe. J. prakt. Chem. **77**-73-1859. — ([50]) Elliot et Storer. Repert. Ch. appl. 361-1860. — ([51]) Ad. Carnot. B. Soc. Ch. **32**-161-1879. — ([52]) von Reis. Ber. Chem. Gesell. **14**-1175-1881. — ([53]) Ad. Carnot et Proromant. C. R. **101**-59-1885. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ques-uns de ces expérimentateurs se sont servis de l'électrolyse pour séparer le cadmium du zinc; toutefois, pour la séparation de ces deux métaux, les méthodes purement chimiques paraissent préférables. Hutchinson ([65]) sépare et dose le cadmium, en présence du zinc, au moyen du carbonate d'ammonium; Kupferschlœger ([66]) précipite le cadmium par le zinc; enfin Carnot ([67]) sépare les deux métaux au moyen de l'hyposulfite de sodium qui, à l'ébullition, précipite du sulfure de cadmium et n'agit pas sur le zinc. Jannasch et Etz ([68]) dosent le cadmium, quand il est en présence du bismuth, à l'état de bromure de cadmium.

Poids atomique. — Le poids atomique du cadmium a été déterminé, pour la première fois, par Stromeyer en analysant l'oxyde et le chlorure anhydres: avec l'oxyde, il a trouvé 111,50 et avec le chlorure 112,88. La transformation du sulfate en sulfure a conduit Von Hauer ([69]) au nombre 111,998. Dumas ([70]), par l'analyse du chlorure fondu, a trouvé 112,24. Lennsen ([71]) a analysé l'oxalate et Cooke ([72]) le bromure; le premier est arrivé au poids atomique 112,052, le second à 112,310. Partridge ([73]) a fait trois séries de déterminations pour trouver le poids atomique du cadmium :

1° Transformation de l'oxalate en oxyde, par calcination; résultat : 111,8027.
2° — du sulfate en sulfure, par précipitation; résultat : 111,7969.
3° — de l'oxalate en sulfure, par précipitation; résultat : 111,8050.

la moyenne générale de ces 3 séries de mesures est 111,8015.

Plus récemment, Morse et Jones ([74]) ont trouvé 112,086 en changeant le métal en nitrate, puis en oxyde, et 112,013 en transformant l'oxalate en oxyde. En 1898, la commission internationale des poids atomiques ([74a]), a adopté le nombre 112,00.

Valence. — Le cadmium est bivalent.

Applications. — La vapeur de cadmium a été souvent employée en chimie pour obtenir des bains à température constante (Debray, Deville et Troost). Whitehead ([75]) a proposé de substituer le cadmium à l'argent dans les essais des lingots d'or; on extrait ensuite le cadmium par ébullition avec de l'acide azotique.

([54]) Smith. Ber. Chem. Gesell. **11**-2048-1878. — ([55]) Beilstein et Jawein. Ber. Chem. Gesell. **12**-759-1879. — ([56]) Yver. B. Soc. Ch. **34**-18-1880. — ([57]) Classen et von Reis. Ber. Chem. Gesell. **14**-1622-1881. — ([58]) Classen. Ber. Chem. Gesell. **17**-2467-1884. — ([59]) Avery et Dales. J. am. chem. Soc. **19**-379-1897. — ([60]) Wallace et Smith. J. am. chem. Soc. **19**-870-1897. — ([61]) Rimbach. Z. anal. Chem. **37**-284-1898. — ([62]) Balachowski. C. R. **131**-384-1900. — ([63]) Miller et Page. Chem. N. **84**-312-1901; Z. anorg. Chem. **28**-233-1901. — ([64]) Hollard. B. Soc. Ch. (3)-**29**-217-1903. — ([65]) Hutchinson. Chem. N. **41**-28-1880. — ([66]) Kupferschlœger. B. Soc. Ch. **35**-594-1881. — ([67]) Carnot. C. R. **102**-621 et 678 1886. B. Soc. Ch. **46**-812-1886. — ([68]) Jannasch et Etz. Ber. Chem. Gesell. **24**-3746-1891. — ([69]) von Hauer. Sitz. Akad. Wien. **25**-118-1857. — ([70]) Dumas. An. Ch. Ph. (3)-**55**-129-1859. — ([71]) Lennsen. J. prakt. Chem. **79**-281-1860. — ([72]) Cooke. Chem. N **44**-268-1881. — ([73]) Partridge. Chem. N. **62**-252-1890. — ([74]) Morse et Jones. Am. Chem. J., **14**-261-1892. — ([74a]) Landolt, Oswald et Seuber. Ber. Chem. Gesell. t. XXXI (1898), p. 2762. — ([75]) Whitehead. Chem. N. **64**-243-1891. — ([76]) Berzelius. An. Ph. Chem. Pogg. **1**-26 et

[*H. GIRAN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

FLUORURE DE CADMIUM $CdF^2 = 150,4$

On le prépare, soit en dissolvant le métal dans l'acide fluorhydrique et évaporant (Berzelius) [76], soit en traitant le cadmium, son oxyde ou son chlorure par de l'acide fluorhydrique gazeux à une température plus ou moins élevée (Poulenc) [77]. C'est une poudre anhydre, blanche, cristalline, peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'acide fluorhydrique étendu (Berzélius, Jœger) [78]. D = 6,64 (Poulenc).

CHLORURE DE CADMIUM $CdCl^2 = 183,3$ (Cd : 61,32 ; Cl : 38,68)

Préparation. — Pour le préparer, on déshydrate, sous l'action de la chaleur, le composé $CdCl^2 + 2H^2O$; la masse fond d'abord, perd son eau, puis le chlorure anhydre se sublime au rouge (Stromeyer) [2]. On peut encore l'obtenir en chauffant le métal ou l'oxyde dans un courant de chlore sec (Weber) [79].

Propriétés. — Paillettes nacrées, très déliquescentes. D = 3,958 (Clarke et Knight) [80]. PF = 400° environ ; PE compris entre 860° et 1000° (Carnelley et Williams) ; il se sublime, au rouge, dans un courant d'azote. Le chlorure de cadmium possède un poids moléculaire simple (Nicolo Castaro) [81]. Sa chaleur de formation est égale à :

$$Cd + Cl^2 = CdCl^2{}_{sol} + 93\,240^{cal}$$

(Thomsen) [82]. L'hydrogène sec réduit le chlorure de cadmium anhydre au rouge sombre (Potilitzin) [83]. Cette réaction est contraire au principe du travail maximum ; Berthelot [84] pense qu'on peut l'expliquer par la formation transitoire d'un chlorhydrate de chlorure anhydre. Le chlorure de cadmium est très soluble dans l'eau ; cette solubilité varie peu avec la température ; 100 p. d'eau dissolvent, environ, 140 p. de chlorure (Kremers) [85], (Dietz) [86] ; mais son affinité, pour ce dissolvant, est bien moindre que celle du chlorure de zinc : $CdCl^2{}_{sol} + Aq = CdCl^2{}_{diss} + 3010^{cal}$ (Thomsen) [82], $+ 3296^{cal}$ (Pickering) [87]. Le chlorure de cadmium anhydre absorbe le gaz ammoniac avec dégagement de chaleur (Croft) [88] ; il n'est pas attaqué par le peroxyde d'azote (Thomas) [89].

Ce sel possède une grande tendance à former des chlorures doubles métalliques ; il donne des sels avec les chlorures de méthylamine (Ragland) [90] et se combine avec la pyridine et la pipéridine (R. Varet) [91].

199-1824. — [77] Poulenc. C. R. **116**-581-1893. — [78] Jæger. Z. anorg. Chem. **27**-22-1901 ; Chem. Centr. Bl. I-1033-1901. — [79] Weber. An. Ph. Chem. Pogg. **112**-619-1861. — [80] Clarke et Knight. Ber. Chem. Gesell. **11**-1505-1878. — [81] Nicolo Castaro. Gazzet. ch. ital. **28**-II-317-1898 ; Chem. Centr. Bl. I-408-1899. — [82] Thomsen. Thermochem. Unters. Leipzig **3**-284-1883. — [83] Potilitzin. Ber. Chem. Gesell. **12**-695 et 2170-1879. — [84] Berthelot. C. R. **91**-1028-1880. — [85] Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **103**-57-1858 ; **104**-153-1858 ; **105**-360-1858 ; **111**-60-1860. — [86] Dietz. Ber. Chem. Gesell. **32**-90-1899 ; Chem. Centr. Bl. **1**-469-1899. — [87] Pickering. J. chem. Soc. **51**-75-1887. — [88] Croft. Ph. Mag. (5)-**21**-355-1842. — [89] Thomas. B. Soc. Ch. (3)-15-1090-1896. — [90] Ragland. Am. chem. J. **22**-417-1899. — [91] R. Varet. C. R. **115**-464-1892. — [92] von Hauer. Sitz.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le chlorure de cadmium forme plusieurs hydrates; le plus connu est $CdCl^2 + 2H^2O$. On le prépare en évaporant la dissolution qui, elle-même, s'obtient en dissolvant le métal, son oxyde ou son carbonate, dans l'acide chlorhydrique (Stromeyer)(2), (Von Hauer)(92), (Worobieff)(93). Cristaux déliquescents, très solubles dans l'eau. Cependant, Dietz (86) conteste l'existence de cet hydrate; par contre, il admet celle des suivants :

$$CdCl^2 + H^2O;\ CdCl^2 + 2{,}5H^2O,\ \text{stable jusqu'à} + 34^0$$

et $CdCl^2 + 4H^2O$, stable au-dessous de -5^0. Worobieff (93) a aussi obtenu l'hydrate $CdCl^2 + 5H^2O$ en refroidissant à -14^0 une dissolution contenant 50 pour 100 de sel.

La dissolution de chlorure de cadmium a fait l'objet d'un certain nombre de travaux. Jahn (94) a mesuré les vitesses de transport des ions dans ces dissolutions (ainsi que dans celles de bromure et d'iodure de cadmium); il les a trouvées indépendantes de la concentration. L'abaissement moléculaire de leur point de congélation ne présente pas de minimum quand on fait varier la concentration (Jones et Chambers)(95), R. Varet (96) a mesuré les quantités de chaleur qui se dégagent lorsque, à des dissolutions de chlorure de cadmium, on ajoute des solutions de chlorure de potassium, de chlorure de calcium ou de chlorure de baryum; ces quantités de chaleur sont très faibles. Le magnésium déplace le cadmium dans la solution de son chlorure (Tommasi)(97); et l'acide sulfurique précipite le chlorure de cadmium de sa dissolution (Viard)(98). La dissolution de chlorure de cadmium est stable en présence du noir animal (Œchsner de Coninck) (99).

Chlorure de cadmium Cd^4Cl^7. — En chauffant du cadmium avec du chlorure de cadmium, Morse et Jones (100) ont obtenu une masse fondue d'un beau rouge grenat, grise après solidification, répondant à la formule Cd^4Cl^7, et possédant des propriétés réductrices très nettes. Les auteurs pensent que cette masse constitue, non un composé défini, mais plutôt une solution d'un sous-chlorure de cadmium dans $CdCl^2$.

Chlorhydrate de chlorure de cadmium $CdCl^2, 2HCl + 7H^2O$. — Il a été préparé par Berthelot (101) en versant une dissolution saturée d'acide chlorhydrique dans une solution saturée et froide de chlorure de cadmium et traitant ensuite par un courant de gaz chlorhydrique le précipité qui s'est déposé. Beaux cristaux brillants, qui fument à l'air en perdant leur acide chlorhydrique. La facilité avec laquelle ils se décomposent n'a pas permis de les déshydrater.

Chlorures de cadmium ammoniacaux $CdCl^2, 6AzH^3$. — On le prépare en faisant absorber directement du gaz ammoniac par le

Akad. Wien. **13**-449-1854; **15**-23-1855; **17**-331-1855. — (93) Worobieff. Z. anorg. Chem. **18**-386-1897; J. Soc. ch. russe (1)-**28**-458-1896. — (94) Jahn. Z. ph. Chem. **37**-673-1901. — (95) Jones et Chambers. Am. chem. J. **23**-89-1900. — (96) R. Varet. C. R. **123**-421-1896. — (97) Tommasi. B. Soc. Ch. (3)-**21**-885-1899. — (98) Viard. B. Soc. Ch. (3)-**27**-1026-1902. — (99) Œchsner de Coninck. C. R. **130**-1627-1900. — (100) Morse et Jones. Am. chem. J. **12**-488-1890. — (101) Berthelot. C. R. **91**-1024-1880; B. Soc. Ch. **35**-291-1881. — (102) Croft.

[*H. GIRAN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

chlorure de cadmium, jusqu'à saturation (Croft)[102]. On peut encore l'obtenir en précipitant par l'acide chlorhydrique une dissolution ammoniacale de chlorure de cadmium (Schüler)[105]. — C'est une poudre cristalline, peu soluble dans l'eau. Exposée à l'air, elle perd, à froid, une partie de son gaz ammoniac, jusqu'à ce qu'elle se soit transformée en un autre chlorure $CdCl^2$, $2AzH^3$; à chaud, elle le perd tout entier. Sa dissociation a été étudiée par Lang et Rigaut [104].

— $CdCl^2$, $2AzH^3$. — On le prépare, soit en abandonnant à l'évaporation spontanée une solution saturée de chlorure de cadmium dans l'ammoniaque (Croft)[102], soit par l'action du gaz ammoniac sur une dissolution alcoolique de chlorure de cadmium (Kwasnik)[105], soit, enfin, en ajoutant de l'ammoniaque étendue à une dissolution de chlorure de cadmium (Tassilly)[106]. Ce composé est peu soluble dans l'eau. Il est inaltérable à la température ordinaire et perd tout son gaz ammoniac à chaud, d'après Croft; d'après Kwasnik il n'en perd que la moitié.

Les deux chlorures ammoniacaux précédents sont les plus connus. Croft en a isolé quatre autres qui ont été bien moins étudiés, ce sont :

$2CdCl^2$, $5AzH^3$; $(CdCl^2, 3AzH^3)^3 + H^2O$; $(CdCl^2, 4AzH^3)^2 + H^2O$ et $(CdCl^2, 2AzH^3)^2 + H^2O$. Le premier et le dernier de ces composés ont été aussi préparés par André [107].

BROMURE DE CADMIUM $CdBr^2 = 272{,}32$ (Cd : 41,27; Br : 58,72)

Préparation. — On l'obtient, soit en déshydratant, à 200°, l'hydrate $CdBr^2 + 4H^2O$, soit en faisant arriver des vapeurs de brome sur le métal chauffé au rouge, le bromure vient alors se sublimer dans les parties froides de l'appareil (Berthemot) [108].

Propriétés. — Paillettes blanches, nacrées, facilement fusibles, sublimables au rouge (Croft)[102]. $D = 4{,}71$ à $4{,}91$ (Bœdecker).

$PF = 571°$; $PE = 806°$ à 812 (Carnelley et Carleton Williams)[109].

$DV_{9200} = 9{,}25$ (V. et C. Meyer)[110]; la densité de vapeur théorique, pour la formule $CdBr^2$, est égale à 9,42. Chaleur de formation :

$$Cd + Br^2_{liq} = CdBr^2_{sol} + 75\,200^{cal}$$ (Thomsen)[82].

L'hydrogène réduit, à chaud, le bromure de cadmium (Potilitzin)[83]; comme dans le cas du chlorure, cette réaction est contraire au principe du travail maximum; Berthelot [101] l'explique par une légère dissociation du bromure de cadmium.

L'oxygène décompose le bromure de cadmium, au rouge; il paraît se former un oxybromure (Potilitzin)[83]. Le bromure de cadmium est très soluble dans l'eau (Kremers)[111], (Favre)[112], (Eder)[113], (Dietz)[86];

Ph. Mag. (3)-**21**-355-1842. — [105] Schüler. An. Chem. Pharm. Lieb. **87**-54-1853. — [104] Lang et Rigaut. C. R. **129**-294-1899; J. chem. Soc. **75**-883-1899. — [105] Kwasnik. Ar. der Pharm. (3)-**29**-569-1891. — [106] Tassilly. B. Soc. Ch. (3)-**17**-588-1897. — [107] André. C. R. **104**-908-1887. — [108] Berthemot. An. Ch. Ph. (2)-**44**-387-1830. — [109] Carnelley et Carleton Williams. J. chem. Soc. **37**-125-1880. — [110] V. et C. Meyer. Ber. Chem. Gesell. **12**-1282-1879. — [111] Kremers. An. Ph. Chem. Pogg. **103**-57-1858; **104**-153-1858; **108**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

sa chaleur de dissolution est égale 440^{cal} (Thomsen)([82]). Ce sel se dissout aussi dans l'alcool et dans l'éther (Berthemot)([108]), (Eder)([113]). Il absorbe le gaz ammoniac, il n'est attaqué par le peroxyde d'azote qu'à une température élevée (Thomas)([89]) et donne facilement naissance à des bromures doubles métalliques ; il donne aussi des sels doubles avec les bromures de méthylamine (Ragland)([90]).

L'hydrate le plus connu a pour formule $CdBr^2 + 4H^2O$. On le prépare en évaporant sa dissolution ; celle-ci s'obtient en traitant, par l'acide bromydrique, le métal, son oxyde, ou son carbonate, ou encore, en faisant digérer le cadmium avec du brome et de l'eau. L'hydrate est formé de cristaux efflorescents, qui perdent la moitié de leur eau à 100°, et le reste à 260°, sans fondre (Rammelsberg)([114]), (Croft)([102]), (Kremers)([85]). Dietz ([86]) a préparé un autre hydrate $CdBr^2 + H^2O$.

Forcheimer ([115]) a mesuré le pouvoir rotatoire magnétique des solutions de bromure (et d'iodure) de cadmium ; ces dissolutions, traitées par l'acide sulfurique, laissent déposer le sel qu'elles contenaient (Viard)([98]).

Bromure de cadmium Cd^4Br^7. — On l'obtient comme la combinaison chlorée correspondante (Morse et Jones)([100]).

Bromhydrate de bromure de cadmium $CdBr^2$, $2HBr + 7H^2O$. — Il se prépare comme le chlorhydrate de chlorure. Beaux cristaux, aisément dissociables (Berthelot) ([101]).

Chlorobromure de cadmium $CdCl^2$, $CdBr^2 + 5H^2O$. — On le prépare en faisant cristalliser le mélange des deux dissolutions (Dietz)([86]).

Bromures de cadmium ammoniacaux. — $CdBr^2, 4AzH^3$. — Rammelsberg ([114]) l'a préparé en faisant absorber, à du bromure de cadmium anhydre, du gaz ammoniac jusqu'à saturation. D'après Croft ([102]), la quantité d'ammoniac absorbé serait supérieure à celle qui correspond à la formule donnée. Ce composé perd tout son gaz ammoniac à chaud ; l'eau le décompose.

— $CdBr^2, 2AzH^3$. — On le prépare, soit en dissolvant du bromure de cadmium dans une solution chaude d'ammoniaque et laissant refroidir [Rammelsberg ([114]) ; Croft ; Tassilly ([105])], soit en faisant bouillir une dissolution de bromure de cadmium avec du bromure d'ammonium et faisant cristalliser (Grossmann) ([116]). Petits octaèdres réguliers incolores ; la chaleur leur fait perdre tout leur gaz ammoniac ; l'eau les décompose.

IODURE DE CADMIUM $CdI^2 = 366,1$ (Cd : 30,70 ; I : 69,30)

Préparation. — On le prépare en dissolvant le métal, ou son carbonate, dans l'acide iodhydrique et évaporant la dissolution. On peut encore l'obtenir par double décomposition entre l'iodure de potassium et le

115-1859. — ([112]) Favre. C. R. **77**-802-1873. — ([113]) Eder. Polyt. J. Dingler. **221**-189-1876 — ([114]) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **55**-241-1842. — ([115]) Forcheimer. Z. ph. Chem. **34**-20-1900. — ([116]) Grossmann. Z. anorg. Chem. **33**-149-1902. — ([117]) Vogel. Jahresb. 242-

[*H. GIRAN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

sulfate de cadmium; le mélange des dissolutions de ces deux sels est évaporé à siccité et repris par l'alcool absolu chaud qui dissout l'iodure de cadmium et le laisse ensuite déposer par le refroidissement [Vogel ([117]); Clarke et Kléber ([118])]. Ce sel se produit encore dans l'action de l'iode sur le cadmium, soit à chaud, soit en présence de l'eau.

Propriétés. — L'iodure de cadmium n'est connu qu'à l'état anhydre. Il se présente sous l'aspect de lamelles blanches, nacrées, ressemblant beaucoup à de l'acide borique; il cristallise dans le système hexagonal (Grailich) ([119]). D = 5,54 à 5,66 (Clarke et Kebler) ([118]). PE = 708° (Carnelley et Carleton Williams ([100])). L'iodure de cadmium paraît exister sous un autre état allotropique. Cette seconde variété est brune et prend naissance dans l'action du cadmium sur l'acide iodhydrique. Le sel brun commence à perdre de l'iode dès la température de + 40°, tandis que le sel blanc n'est décomposable qu'à + 200° (Clarke et Kebler) ([118]). Chaleur de formation : $Cd + I^2_{sol.} = CdI^2_{sol.} + 48\,850^{cal}$ (Thomsen) ([82]).

A chaud, l'oxygène déplace l'iode dans l'iodure de cadmium (Berthelot ([120])). Ce sel est très soluble dans l'eau (Kremers ([85]), Eder ([113]), Dietz ([86])); sa chaleur de dissolution est égale à -960^{cal} (Thomsen) ([82]). Il est aussi très soluble dans la solution d'acide iodhydrique, dans l'alcool absolu, l'éther ([115]), et dans les alcools méthylique et propylique (Timofeiew) ([121]). Il est insoluble dans le cyanogène liquide ([122]) et dans le tribromure d'arsenic ([123]). Ce sel absorbe un peu d'acide iodhydrique (Berthelot) ([101]) et beaucoup de gaz ammoniac, en dégageant de la chaleur. L'iodure de cadmium est décomposé par le peroxyde d'azote à la température ordinaire; il se dégage de l'iode et il se forme de l'oxyde de cadmium (Thomas) ([80]). Il forme facilement des iodures doubles métalliques.

Forcheimer ([115]) a mesuré le pouvoir rotatoire magnétique de ses dissolutions aqueuses, et Kahlenberg et Ruhoff ([124]) ont constaté que la conductibilité moléculaire de sa dissolution dans l'amylamine passe par un maximum quand la concentration varie.

— $Cd^{12}I^{23}$. — Morse et Jones ([100]) auraient obtenu ce composé en fondant du cadmium avec de l'iodure de cadmium.

Iodhydrate d'iodure de cadmium. — Le gaz acide iodhydrique est absorbé par l'iodure de cadmium. De plus, si l'on refroidit à — 25° une dissolution de ce sel dans une solution saturée d'acide iodhydrique, il se dépose un précipité cristallin qui est, sans doute, un iodhydrate d'iodure de cadmium. Mais la dissociation rapide de ce précipité n'a pas permis de l'analyser (Berthelot) ([101]).

En faisant passer un courant d'acide iodhydrique dans un mélange, refroidi au-dessous de 0°, d'iodure de cadmium solide et d'une solution saturée de ce sel, Dobroserdow ([125]) a constaté que, à — 4°,7, il se sépare

1864. — ([118]) Clarke et Kébler. Ber. Chem. Gesell. **16**-2917-1883; Am. chem. J. **5**-235-1884. — ([119]) Grailich. Sitz. Akad. Wien. **27**-181-1857. — ([120]) Berthelot. Mécanique chimique **2**-487. — ([121]) Timofeiew. C. R. **112**-1223-1891. — ([122]) Tsentnerschwer. J. Soc. ch. russe. **33**-545-1901. — ([123]) Walden. Z. anorg. Chem. **29**-371-1902. — ([124]) Kahlenberg et Ruhoff. J.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

de la dissolution des aiguilles incolores, rapidement décomposables à l'air en iodure de cadmium et acide iodhydrique, stables seulement dans les eaux mères et dans une atmosphère d'acide iodhydrique, et auxquelles il a attribué la formule CdI^2, $HI + 3H^2O$.

Iodures de cadmium ammoniacaux. — CdI^2, $6AzH^3$. — Rammelsberg [126] l'a obtenu en faisant absorber, jusqu'à refus, du gaz ammoniac par de l'iodure de cadmium, à une douce chaleur. C'est une poudre blanche, décomposable par l'eau; la chaleur lui fait perdre tout son gaz ammoniac.

— CdI^2, $2AzH^3$. — On le prépare en dissolvant de l'iodure de cadmium dans une solution chaude d'ammoniaque et laissant refroidir; l'iodure ammoniacal se dépose [Rammelsberg [126], Tassilly [106]]. Cristaux incolores, fusibles à chaud en perdant tout leur gaz ammoniac; décomposables par l'eau.

SOUS-OXYDES DE CADMIUM

— Cd^4O. — Il a été découvert par Tanatar [127], qui lui a donné le nom de *quadrantoxyde de cadmium*. Ce chimiste l'obtient en calcinant, à la température la plus basse possible, de l'oxalate de cadmium dans un courant de gaz carbonique. C'est une poudre d'un beau vert, stable à l'air sec, oxydable par l'eau froide et décomposable, par les acides, en cadmium et oxyde de cadmium.

— Cd^2O. — La pellicule grise, qui recouvre le cadmium que l'on a laissé exposé à l'air humide, paraît être formée par du sous-oxyde (Stromeyer) [2]; mais ce corps a été peu étudié; c'est peut-être un mélange de métal et de protoxyde.

En chauffant, à 350°, de l'oxalate de cadmium, Marchand [128] a obtenu une poudre verte, très facilement oxydable, à laquelle ses analyses lui avaient fait attribuer la formule Cd^2O. Vogel [129] a repris l'étude de cette poudre et a montré qu'elle était formée par un mélange d'oxyde CdO et de métal.

D'après Morse et Jones [100], on obtient du sous-oxyde de cadmium Cd^2O, sous la forme d'une poudre jaune, dense, en traitant par l'eau les composés Cd^4Cl^7, Cd^4Br^7 ou $Cd^{12}I^{25}$, et chauffant à 300° l'hydrate CdOH, qui s'est déposé. L'oxyde Cd^2O ainsi préparé, chauffé fortement se dédouble en Cd et CdO.

L'hydrate de sous-oxyde, CdOH, préparé comme il vient d'être dit, est un corps très instable et un réducteur énergique.

— Cd^3O^2. — Il a été obtenu par Tanatar et Lévine [130] en chauffant un oxalate basique de cadmium. C'est une poudre vert foncé, soluble dans l'acide chlorhydrique avec dépôt de cadmium métallique. La chaleur et l'eau la décomposent.

of phys. chem. **7**-254-1903. — [125] Dobroserdow. J. Soc. ch. russe **32**-297; Chem. Centr. Bl. II-527-1900. — [126] Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **48**-153-1839. — [127] Tanatar. Z. anorg. Chem. **27**-432-1901. — [128] Marchand. An. Ph. Chem. Pogg. **38**-145-1836. — [129] Vogel. J. Pharm. Ch. (3)-**28**-356-1855. — [130] Tanatar et Lévine. J. Soc. ch. russe **34**-

[*H. GIRAN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

OXYDE DE CADMIUM $CdO = 128,4$ (Cd : 87,53 ; O : 12,46)

Préparation. — 1° Oxyde amorphe. — On le prépare en calcinant, au rouge, l'oxyde hydraté, ou le carbonate, ou bien en faisant brûler, à haute température, du cadmium au contact de l'air (Stromeyer) (²). Regnault (¹³¹) l'a obtenu en faisant passer un mélange de vapeurs de cadmium et d'eau à travers un tube chauffé au rouge.

2° Oxyde cristallisé. — On le prépare, soit en calcinant l'azotate au rouge (Ditte (¹³²), Schüler (¹⁰³), Brugelmann (¹³³)), soit en chauffant de l'oxyde amorphe, au rouge blanc, dans un courant lent d'oxygène (Sidot) (¹³⁴). Cet oxyde cristallisé se produit aussi quand on sublime le cadmium dans un tube qui contient de l'air; on en trouve quelquefois dans les fours à zinc (¹³⁵).

Propriétés. — L'oxyde de cadmium amorphe est jaune orangé. $D = 6,95$. L'oxyde cristallisé appartient au système cubique. Celui de Ditte et de Schüler est formé de petites aiguilles noires ou noir bleuté, ou d'octaèdres réguliers; celui de Sidot est constitué par de petits cubes rouges. $D = 8,111$. La transformation de l'oxyde amorphe en oxyde cristallisé dégage $+ 540^{cal}$ (Ditte) (¹³²). L'oxyde de cadmium est infusible et volatil au rouge vif; Colson (¹³⁶) a constaté qu'il était dissociable au-dessous de 600°. Il est insoluble dans l'eau. Chaleur de formation : $Cd + O = CdO + 30400^{cal}$ (Ditte) (¹³⁷).

L'hydrogène réduit l'oxyde de cadmium au rouge sombre; cette réaction permet de séparer cet oxyde de l'oxyde de zinc qui n'est pas réduit à cette température. Le chlore le décompose, au rouge, en donnant du chlorure de cadmium (Weber) (¹³⁸). A chaud, le soufre le transforme en sulfure; le phosphore donne des phosphures (Renault) (¹³⁹). L'oxyde de cadmium est aisément réduit par le charbon. Il est soluble dans les acides; il se dissout aussi dans la potasse et la soude en fusion, en donnant des oxydes doubles alcalins (¹⁴⁰). Le sulfure d'ammonium le transforme en sulfure de cadmium (¹⁴¹). Enfin, l'oxyde de cadmium déplace, à froid, l'oxyde de nickel et l'oxyde de manganèse dans les sels de ces métaux (¹⁴²).

Oxyde de cadmium hydraté $Cd(OH)^2$. — La précipitation d'un sel de cadmium, par un alcali, donne de l'oxyde de cadmium hydraté amorphe (¹⁴³). Nicklès (¹⁴⁴) a préparé cet hydrate cristallisé par une méthode analogue à celle qui lui avait donné des cristaux d'oxyde de zinc, c'est-à-dire en abandonnant une lame de cadmium dans l'ammoniaque, en

495-1902. — (¹³¹) Regnault. An. Ch. Ph. (2)-**62**-351-1836. — (¹³²) Ditte. C. R. **73**-272-1871. — (¹³³) Brugelmann. Z. anal. Chem. **29**-126-1890. — (¹³⁴) Sidot. C. R. **69**-201-1869. — (¹³⁵) Werther. J. prakt. Chem. **55**-118-1852. — (¹³⁶) Colson. C. R. **129**-825-1899. — (¹³⁷) Ditte. C. R. **72**-858-1871; **73**-108-1871. — (¹³⁸) Weber. An. Ph. Chem. Pogg. **112**-619-1861. — (¹³⁹) Renault. C. R. **76**-283-1873. — (¹⁴⁰) St. Meunier. C. R. **60**-557-1865; **63**-330-1866. — (¹⁴¹) Priwoznik. Ber. Chem. Gesell. **6**-1291-1873. — (¹⁴²) Mailhe. B. Soc. Ch. (3)-**29**-3-1903. — (¹⁴³) Schaffner. An. Chem. Pharm. Lieb. **51**-168-1844. — (¹⁴⁴) Nicklès. An. Ch. Ph. (3)-**22**-31-1848. — (¹⁴⁵) De Schulten. C. R. **101**-72-1885. — (¹⁴⁶) Wac-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

présence de tournure de fer. De Schulten [145] a obtenu ces cristaux en ajoutant de la potasse à une dissolution d'iodure de cadmium et chauffant à 135°; à cette température, l'hydrate de cadmium s'est complètement dissous; les cristaux se déposent pendant le refroidissement. Ce sont des lamelles blanches, d'un éclat nacré. D = 4,79.

L'oxyde de cadmium hydraté perd toute son eau à 300°; il brunit en se déshydratant. Il absorbe l'anhydride carbonique et l'humidité de l'air (Nicklès) [144] et se dissout dans les acides et dans l'ammoniaque. L'hydrate amorphe peut être reprécipité de sa dissolution ammoniacale, soit par évaporation spontanée de celle-ci, soit par addition de potasse [146]. Chaleur de formation :

$$CdO + H^2O_{liq.} = Cd(OH)^2_{sol.} + 35280^{cal}$$ (Thomsen) [82].

Thomsen [147] a aussi mesuré les chaleurs de neutralisation par les hydracides, de l'oxyde de cadmium hydraté; il a trouvé :

$$CdO^2H^2 + 2HCl_{diss.} = CdCl^2_{diss.} + 2H^2O + 20290^{cal}.$$
$$CdO^2H^2 - 2HBr_{diss.} = CdBr^2_{diss.} + 2H^2O + 21560^{cal}.$$
$$CdO^2H^2 + 2HI_{diss.} = CdI^2_{diss.} + 2H^2O + 24210^{cal}.$$

Ces résultats éloignent le cadmium des métaux de la série magnésienne, pour le rapprocher du plomb, du mercure et autres métaux lourds.

L'énergie basique de l'hydrate de cadmium a été mesurée par Carrara et Vespignani [148].

En faisant bouillir l'hydrate de cadmium avec du chlorure ou de l'iodure d'ammonium, Tassilly [149] et Grossmann [146] ont préparé un certain nombre de sels doubles et de composés ammoniacaux.

Peroxyde de cadmium. — Il a été préparé pour la première fois par Haass [150] en traitant l'oxyde de cadmium par le peroxyde d'hydrogène, en dissolution chlorhydrique. Ce chimiste a ainsi obtenu un composé brun, de formule Cd^4O^7. L'étude du peroxyde de cadmium a été reprise par Kouriloff [151], qui l'a préparé par la méthode de Haass. Le composé qu'il a obtenu était jaune, complètement décomposable un peu au-dessus de 180°, insoluble dans l'ammoniaque, décomposable par les acides avec formation d'eau oxygénée. Kouriloff attribue, à ce composé, la formule $CdO^2, Cd(OH)^2$.

Oxychlorure de cadmium $Cd(OH)^2, CdCl^2$ ou $Cd(OH)Cl$. — On le prépare en chauffant à 200°, pendant un ou deux jours, une dissolution de chlorure de cadmium avec du carbonate de calcium. On obtient ainsi l'oxychlorure hydraté, en prismes hexagonaux, un peu solubles dans l'eau et très stables sous l'action de la chaleur [De Schulten [152]; Tassilly [153]]. Habermann [154] a obtenu ce composé, à l'état amorphe, en précipitant, par l'ammoniaque étendue, une solution concentrée de chlorure

KENRODER. An. Chem. Pharm. Lieb. **41**-319-1842. — [147] THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. **16**-2615-1883. — [148] CARRARA et VESPIGNANI. Gazzet. ch. ital. **30**-II-35-1900. — [149] TASSILLY. An. Ch. Ph. (7)-**17**-107-1899. — [150] HAASS. Ber. Chem. Gesell. **17**-2249-1884. — [151] KOURILOFF. An. Ch. Ph. (6)-**23**-429-1891. — [152] DE SCHULTEN. C. R. **106**-1674-1888. — [153] TASSILLY. An. Ch. Ph. (7)-**17**-38-1899. — [154] HABERMANN. Ber. Chem. Gesell. Réf. 464-1884; Monatsh.

[*H. GIRAN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

de cadmium à l'ébullition. Ce produit paraît aussi prendre naissance quand on chauffe du chlorure de cadmium avec du cadmium métallique (Canzoneri)(155).

Mailhe(156) a obtenu un hydrate $Cd(OH)^2, CdCl^2 + 6H^2O$, à l'état de précipité blanc gélatineux, par l'action de l'oxyde de mercure sur une dissolution de chlorure de cadmium.

Chlorate de cadmium $(ClO^3)^2Cd + 2H^2O$. — On l'obtient en précipitant le chlorate de baryum par le sulfate de cadmium et évaporant la liqueur filtrée en présence de l'acide sulfurique [Wächter(157); Meusser(158)]. Ce sont des prismes incolores, déliquescents, très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ils fondent à 80° en se déshydratant, puis se décomposent avec dégagement d'oxygène et de chlore et formation de chlorure et d'oxychlorure.

Perchlorate de cadmium $(ClO^4)^2Cd$. — On dissout de l'oxyde de cadmium dans une solution d'acide perchlorique et l'on évapore. Masse cristalline, déliquescente, soluble dans l'eau et dans l'alcool (Sérullas)(159).

Oxybromure de cadmium $Cd(OH)^2, CdBr^2$ ou $Cd(OH)Br$. — De Schulten(152) l'a préparé comme l'oxychlorure correspondant. Ce sont des lamelles cristallines; $D = 4,87$. Tassilly(160) a obtenu l'hydrate $Cd(OH)^2, CdBr^2 + 2H^2O$ en chauffant une dissolution concentrée de bromure de cadmium, en tube scellé, à 200°, avec de l'oxyde de cadmium.

Bromate de cadmium. — On le prépare par double décomposition entre le bromate de baryum et le sulfate de cadmium; la liqueur filtrée est évaporée en présence de l'acide sulfurique. En opérant ainsi, Rammelsberg(161) a obtenu l'hydrate $(BrO^3)^2Cd + H^2O$, cristallisé en prismes clinorhombiques, tandis que Topsoë est arrivé à l'hydrate $(BrO^3)^2Cd + 2H^2O$, qui cristallise dans le système orthorhombique. Ces cristaux sont décomposés par la chaleur avec dégagement de brome et d'oxygène et dépôt d'oxyde et de bromure de cadmium.

Bromate de cadmium ammoniacal $(BrO^3)^2Cd, 3AzH^3$. — Ce sel se prépare en ajoutant de l'ammoniaque à une dissolution concentrée de bromate de cadmium, jusqu'à redissolution du précipité qui s'est formé tout d'abord. Le sel ammoniacal se dépose par évaporation de la liqueur en présence de la chaux vive (Rammelsberg)(161). Petits cristaux blancs, décomposables par l'eau et sous l'action de la chaleur.

Oxyiodure de cadmium $Cd(OH)^2, CdI^2 + 2H^2O$. — Il a été préparé par Tassilly(160) de la même manière que le composé bromé analogue. Cristaux biréfringents, indécomposables par l'eau.

Iodate de cadmium $(IO^3)^2Cd$. — Ce sel se précipite, à l'état

Chem. **5**-432-1884. — (155) Canzoneri. Gazzet. ch. ital. **27**-II-486-1897; Chem. Centr. Bl. I-88-1898. — (156) Mailhe. C. R. **132**-15601-901. — (157) Wächter. J. prakt. Chem. **30**-321-1843. — (158) Meusser. Ber. Chem. Gesell. **35**-1414-1902. — (159) Sérullas. An. Ch. Ph. (2)-**46**-305-1831. — (160) Tassilly. C. R. **124**-1022-1897; B. Soc. Ch. (3)-**17**-588-1897. — (161) Rammels-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

anhydre, quand on traite une dissolution d'iodate de sodium par de l'acétate de cadmium (Rammelsberg)[162]. C'est une poudre blanche, très peu soluble dans l'eau; la chaleur la décompose avec dégagement d'oxygène et d'iode, et dépôt d'oxyiodure.

Iodate de cadmium ammoniacal. — En dissolvant de l'iodate de cadmium dans l'ammoniaque et abandonnant à l'évaporation spontanée, Rammelsberg[162] a obtenu un iodate ammoniacal qu'il n'a pas analysé.

Periodates de cadmium. — Rammelsberg[163] a décrit le periodate normal et quelques periodates basiques.

— $(IO^4)^2Cd$. — On le prépare en précipitant, à chaud, une dissolution d'acide periodique par du carbonate de cadmium. C'est une poudre blanche, qui contient toujours un peu de sel basique.

— $(IO^4)^2Cd, CdO + 9H^2O$. — Ce sel se précipite quand on abandonne, à l'évaporation spontanée, les eaux mères qui ont laissé déposer le sel précédent. Cristaux tabulaires, très brillants, appartenant au système orthorhombique, insolubles dans l'eau; l'ébullition, au sein de ce liquide, les transforme en sel plus basique.

— $(IO^4)^2Cd, 2CdO + H^2O$. — On le prépare en précipitant une dissolution de sulfate de cadmium par du periodate de sodium. L'analyse indique une quantité d'oxyde de cadmium un peu supérieure à celle qui correspond à la formule précédente; les résultats se rapprochent plutôt de la formule $I^6O^{31}Cd^{10} + 15H^2O$.

— $(IO^4)^2Cd, 3CdO + 3H^2O$. — On l'obtient comme le periodate normal, mais en opérant en présence d'une quantité insuffisante d'acide periodique. C'est une poudre blanche, d'une densité élevée. Ces deux derniers periodates basiques sont, peut-être, des mélanges.

Kimmins[164] a obtenu, par précipitation au moyen du periodate de sodium, une poudre brun clair, qui est un periodate de formule $CdHIO^5$. L'auteur considère ce composé comme dérivé d'un acide *mesoperiodique* H^3IO^5.

SULFURE DE CADMIUM $CdS = 144,46$ (Cd : 77,81; S : 22,19)

Nous avons vu que ce sulfure se trouve, à l'état cristallisé, dans la nature; c'est la *greenockite*.

Préparation. — 1° Sulfure amorphe. — Les sels de cadmium, traités par l'acide sulfhydrique ou par le sulfure d'ammonium, donnent un précipité jaune de sulfure de cadmium (Stromeyer[2]).

On obtient encore ce sulfure, soit en chauffant à 200°, en tube scellé, du cadmium avec une dissolution d'acide sulfureux [Geitner[165], Uhl[166]], soit en calcinant un mélange de soufre et d'oxyde de cadmium.

berg. An. Ph. Chem. Pogg. **55**-74-1842. — [162] Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **44**-566-1838. — [163] Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **134**-516-1868. — [164] Kimmins. J. chem. Soc. **55**-148-1889. — [165] Geitner. An. Chem. Pharm. Lieb. **129**-350-1864. — [166] Uhl. Ber.

[*H. GIRAN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

En soumettant à une très forte pression un mélange intime de soufre et de cadmium, Spring [167] a obtenu une masse d'un jaune foncé, d'apparence homogène, qu'il considère comme étant du sulfure de cadmium. Industriellement, on prépare ce sulfure en grillant modérément les blendes cadmifères, de façon à obtenir du sulfate de cadmium ; ce sel est enlevé par lévigation, puis précipité par l'hydrogène sulfuré.

2° Sulfure cristallisé. — Ce sulfure a été préparé, pour la première fois, à l'état cristallisé, par Durocher [168], en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré sur du chlorure de cadmium chauffé au rouge blanc. Schüler [169] obtint des cristaux microscopiques de sulfure de cadmium en fondant un mélange de sulfure amorphe, de soufre et de carbonate de potassium, et reprenant la masse par l'eau. Deville et Troost [170] ont reproduit la greenockite, soit en fondant un mélange de parties égales de sulfate de cadmium, de fluorure de calcium et de sulfure de baryum, soit en chauffant fortement du sulfure amorphe en présence de l'hydrogène. La calcination de l'oxyde de cadmium dans la vapeur de soufre, à une très haute température, donne aussi naissance à du sulfure cristallisé (Sidot) [171]. La reproduction artificielle de la greenockite a encore été réalisée par Hautefeuille [172] en chauffant, au rouge blanc, du sulfure de cadmium amorphe en présence d'alumine calcinée. Plus récemment, Lorenz [173] est arrivé au même résultat en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré sur du cadmium chauffé à une température un peu inférieure à sa température d'ébullition. Mourlot [174] a constaté que le sulfure de cadmium amorphe, chauffé au four électrique, se volatilise et se condense à l'état de greenockite. Enfin Viard [175] a préparé du sulfure de cadmium cristallisé en faisant agir les vapeurs de chlorure de cadmium sur du sulfure d'étain.

Propriétés. — La couleur du sulfure de cadmium amorphe, obtenu par voie humide, varie du jaune clair au rouge brun. Cette différence de coloration serait due, d'après Buchner [176] et d'après Klobukow [177] à ce qu'il existe deux modifications allotropiques de ce sulfure : la variété α qui est jaune citron et la variété β qui est rouge minium ; la modification β serait polymère de la modification α. Ces deux sulfures diffèrent surtout par leurs propriétés physiques ; ainsi $D_\alpha = 3{,}906$ et $D_\beta = 4{,}515$. α se change en β sous l'influence des actions mécaniques (pression, trituration, etc.).

Les cristaux de sulfure de cadmium sont jaunes ; ils appartiennent au système hexagonal et sont isomorphes de la wurtzite. $D = 4{,}5$ à $4{,}9$.

Le sulfure de cadmium fond au rouge et peut cristalliser par le refroi-

Chem. Gesell. **23**-2151-1890. — [167] Spring. Ber. Chem. Gesell. **16**-524-1883. — [168] Durocher. C. R. **32**-825-1851. — [169] Schüler. An. Chem. Pharm. Lieb. **87**-54-1853. — [170] H. Sainte-Claire Deville et Troost. C. R. **52**-1504-1861 ; An. Ch. Ph. (4)-**5**-118-1865. — [171] Sidot. C. R. **62**-999-1866. — [172] Hautefeuille. C. R. **93**-824-1881. — [173] Lorenz. Ber. Chem. Gesell. **24**-1501-1891. — [174] Mourlot. C. R. **123**-54-1896. — [175] Viard. C. R. **136**-892-1903 ; B. Soc. Ch. (3)-**29**-371 et 454-1903. — [176] Büchner. Ber. Chem. Gesell. **20**-681-1887. — [177] Klobukow. J. prakt. Chem. (2)-**39**-412-1889. — [178] Richardson. Chem. N.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

dissement. Il se dissocie au-dessous de 600° (Colson)(136). Il est altéré par la lumière à l'air humide et non à l'air sec (Richardson)(178). Chaleur de formation :

$$Cd + S_{sol} = CdS_{précipité} + 34360^{cal}.$$ (Thomsen)(82).

La vapeur d'eau n'attaque ce sulfure qu'au rouge blanc, en donnant de l'oxyde de cadmium (Regnault). Il est facilement soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, plus difficilement dans cet acide étendu et dans les acides sulfurique et azotique(179-180).

Il est peu soluble dans l'ammoniaque et insoluble dans les sels ammoniacaux, sauf dans le sulfure d'ammonium qui en dissout une petite quantité, à chaud (De Clermont)(181); cette dissolution abandonne, par le refroidissement, le sulfure de cadmium à l'état cristallisé. Le sulfure amorphe est insoluble dans les sulfures de potassium et de sodium(182-183).

Le protochlorure de soufre, dissous dans le benzène, réagit sur le sulfure de cadmium, d'après la réaction : $CdS + S^2Cl^2 = CdCl^2 + S^3$; le soufre, qui se dépose, est la variété allotropique verte de Wöhler (Orloff)(184).

État allotropique. — Sulfure de cadmium colloïdal. — On l'obtient en précipitant, par l'hydrogène sulfuré, une dissolution ammoniacale de sulfate de cadmium, lavant le précipité, puis le mettant en suspension dans l'eau et faisant encore passer un courant d'hydrogène sulfuré; on obtient facilement une dissolution fluorescente, jaune d'or (Prost)(185).

Application. — Le sulfure de cadmium est employé en peinture sous le nom de *jaune de cadmium*.

Persulfure de cadmium. — En traitant un sel de cadmium par un pentasulfure alcalin, Schiff(186) a obtenu un précipité jaune, décomposable sous l'action de la chaleur en soufre et monosulfure, et soluble dans les acides avec dégagement d'hydrogène sulfuré et dépôt de soufre. Ces propriétés ont conduit Schiff à considérer ce composé comme un persulfure de cadmium, de formule probable CdS^5. Mais sa composition est mal connue; peut-être même n'est-ce qu'un mélange.

Chlorosulfure de cadmium — Ce composé a été signalé par Reinsch(187) qui n'en a pas indiqué la composition. Il se produit quand on précipite, par l'hydrogène sulfuré, une dissolution d'un sel de cadmium dans l'acide chlorhydrique. C'est un corps blanc, décomposable par l'eau.

Hyposulfate de cadmium $S^2O^6Cd + 2H^2O$. — Pour le préparer, on dissout le carbonate de cadmium dans de l'acide hyposulfurique et l'on évapore la dissolution(188). Cristaux anorthiques, incolores, déliquescents, facilement solubles dans l'eau. $D = 2,27$.

Hyposulfate de cadmium ammoniacal $S^2O^6Cd, 4AzH^3$. —

54-280-1886. — (179) Hoffmann. An. Chem. Pharm. Lieb. **115**-286-1860. — (180) Meldrum. Chem. N. **79**-170-1899. — (181) De Clermont. B. Soc. Ch. **31**-483-1879. — (182) Ditte. C. R. **85**-402-1877. — (183) Frésénius. Z. anal. Chem. **20**-256-1881. — (184) Orloff. J. Soc. ch. russe **33**-400-1901. — (185) Prost. B. Ac. Belg. (3)-**14**-312. — (186) Schiff. An. Chem. Pharm. Lieb. **115**-74-1860. — (187) Reinsch. Jahrb. prakt. Pharm. **13**-72-1846. — (188) Heeren. An.

[*H. GIRAN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

On dissout de l'hyposulfate de cadmium dans de l'ammoniaque chaude et l'on fait évaporer. L'hyposulfate ammoniacal cristallise (Rammelsberg) [189]. C'est une poudre cristalline, décomposable par l'eau.

Tétrathionate de cadmium. — Ce sel a été obtenu, par double décomposition, entre le tétrathionate de plomb et le sulfate de cadmium [190]. Il est très déliquescent et peu stable.

Hyposulfite de cadmium. — Berzélius avait préparé la dissolution de ce sel par double décomposition, au moyen du sulfate de cadmium et de l'hyposulfite de baryum, mais il n'avait pas pu l'obtenir à l'état cristallisé. Fock et Klüss [191], ainsi que Vortmann et Padberg [192], ont préparé l'hydrate cristallisé $S^2O^3Cd + 2H^2O$ en mélangeant un même nombre de molécules d'hyposulfite de baryum ou de strontium et de sulfate de cadmium, ajoutant à la liqueur de l'alcool éthéré et abandonnant le tout; les cristaux se déposent après quelques jours. L'hyposulfite de cadmium donne un composé cristallisé avec la phénylhydrazine [193].

Sulfite de cadmium SO^3Cd. — On prépare ce sel en traitant le carbonate de cadmium, mis en suspension dans l'eau, par un courant d'anhydride sulfureux; si l'on évapore la dissolution, ainsi obtenue, il se dépose des cristaux de sulfite anhydre (Rammelsberg) [194]. On l'obtient aussi, mélangé à du sulfure, quand on dissout le métal dans une solution aqueuse d'acide sulfureux (Fordos et Gélis) [195]. Le sulfite de cadmium est peu soluble dans l'eau; il s'oxyde lentement à l'air. La chaleur le décompose en anhydride sulfureux, oxyde, sulfure et sulfate de cadmium.

Ce sel forme un hydrate $(SO^3Cd)^2 + 3H^2O$, qui a été préparé, pour la première fois, par Muspratt [196] en précipitant par l'alcool absolu une dissolution de sulfite de cadmium. Il obtenait ainsi un précipité gélatineux donnant, par dessiccation, de petits cristaux brillants de sulfite hydraté. Ses analyses l'avaient conduit à lui donner la formule $SO^3Cd + 2H^2O$ (Muspratt) [196]; (Rœhrig) [197]. Denigès [198] a repris l'étude de cet hydrate qu'il a préparé, soit par la méthode de Muspratt, soit en traitant une dissolution d'azotate de cadmium et de sulfite de sodium par un courant d'anhydride sulfureux jusqu'à redissolution du précipité formé, et évaporation en présence de la potasse. Ce chimiste a montré que le sel obtenu, par l'une ou l'autre de ces deux méthodes, avait pour formule $(SO^3Cd)^2 + 3H^2O$. Denigès [198] a aussi préparé un certain nombre de sulfites doubles de cadmium et d'amines, de formule générale SO^3Cd, $SO^3(AzH^3R)^2$; ce sont des sels bien cristallisés, peu solubles dans l'eau et décomposables par la chaleur.

Ph. Chem. Pogg. **7**-183-1826. — [189] Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **58**-298-1843. — [190] Kessler. An. Ph. Chem. Pogg. **74**-249-1848. — [191] Fock et Klüss. Ber. Chem. Gesell. **23**-534-1892. — [192] Vortmann et Padberg. Ber. Chem. Gesell. **22**-2637-1889. — [193] Mottessier. B. Soc. Ch. (3)-**21**-336-1899. — [194] Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **67**-256-1846. — [195] Fordos et Gélis. C. R. **16**-1070-1843. — [196] Muspratt. An. Chem. Pharm. Lieb. **64**-240-1847 ; Ph. Mag. (3)-**30**-414-1847. — [197] Rœhrig. J. prakt. Chem. (2)-**37**-217. — [198] Denigès. Thèse. Paris 1891. — [199] De Schulten. C. R. **107**-405-1888. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Sulfite de cadmium ammoniacal SO^3Cd,AzH^3. — Pour le préparer, on dissout, à chaud, du sulfite de cadmium dans de l'ammoniaque. Si l'on abandonne la liqueur au refroidissement, le sulfite ammoniacal cristallise en petits prismes brillants, décomposables par l'eau (Rammelsberg) ([194]). Ce composé dégage de l'ammoniac à la température ordinaire.

Sulfate de cadmium $SO^4Cd = 208,46$. — On le prépare en déshydratant, à une température inférieure au rouge sombre, l'un de ses hydrates. Il constitue alors une poudre blanche, déliquescente. De Schulten ([199]) l'a préparé, à l'état cristallisé, en évaporant lentement la solution du sulfate hydraté dans l'acide sulfurique concentré. Il a ainsi obtenu des prismes orthorhombiques, de densité $D = 4,72$. Le sulfate de cadmium anhydre est soluble dans l'eau; sa solubilité croît peu avec la température. Tarugi et Bombardini ([200]) ont déterminé son poids moléculaire par la cryoscopie, par l'ébullioscopie et par la méthode des conductibilités électriques. Chauffé au rouge sombre, ce sel perd la moitié de l'anhydride sulfurique qu'il contient et donne le sulfate basique SO^4Cd,CdO; au rouge blanc il est entièrement transformé en CdO. L'hydrogène le réduit, au rouge, en donnant du sulfure de cadmium et un peu de métal (Schüler) ([195]). Il absorbe le gaz ammoniac avec dégagement de chaleur. Quand on fait agir de l'acide sulfurique sur une dissolution de sulfate de cadmium, il ne se forme pas de sulfate acide, mais la solubilité du sel diminue (Engel) ([201]). Schjerring ([202]) a obtenu une combinaison cristallisée du sulfate de cadmium avec la phénylhydrazine.

Sulfates de cadmium hydratés. — $SO^4Cd + H^2O$. — Pour obtenir cet hydrate, on commence par préparer une solution de sulfate de cadmium en dissolvant dans l'acide sulfurique le métal, l'oxyde ou le carbonate. On évapore ensuite cette liqueur après y avoir ajouté un excès d'acide sulfurique ([203-204]). On obtient ainsi de petits cristaux qui se déshydratent au-dessous de 100° et sont décomposés au rouge.

— $3SO^4Cd + 8H^2O$. — C'est le sulfate de cadmium ordinaire. On le prépare en soumettant à l'évaporation spontanée une dissolution saturée de sulfate de cadmium. Ce sont de gros cristaux, formés de prismes clinorhombiques, peu altérables à l'air à la température ordinaire. Ils commencent à s'effleurir à 100°; à 104° — ils donnent naissance à l'hydrate $SO^4Cd + H^2O$ (Worobieff) ([205]) et perdent toute leur eau à une température plus élevée; au rouge — ils se décomposent. $D = 3,00$. [Stromeyer ([2]), Van Hauer ([204]), Kopp ([206]), Worobieff ([205])]. Holsboer ([207]) a évalué sa chaleur de dissolution par des considérations théoriques.

([200]) Tarugi et Bombardini. Gazzet. ch. ital. **30**-II-405-1900. — ([201]) Engel. C. R. **104**-506-1887. — ([202]) Persoz. J. prakt. Chem. **47**-80-1849. — ([203]) Kühn. Ar. der Pharm. (2)-**50**-286-1847; J. Chem. Ph. Schweig. **60**-344-1830. — ([204]) von Hauer. Sitz. Akad. Wien. **15**-25-1855. — ([205]) Worobieff. Z. anorg. Chem. **18**-387-1898; J. Soc. ch. russe (1)-**28**-452-1896. — ([206]) Kopp. Ber. Chem. Gesell. **12**-909-1879. — ([207]) Holsboer. Z. ph. Chem. **39**-690-1902.

[*H. GIRAN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Le sulfate de cadmium entre dans la composition de la pile Weston (Cohen [208], Jæger et Lindeck [209]).

— $2SO^4Cd + 5H^2O$. — Rose [210] a obtenu un hydrate dont la composition est très voisine de celle qui correspond à cette formule, en évaporant, à chaud, la dissolution de ce sel.

— $SO^4Cd + 7H^2O$. — C'est un cryohydrate que Mylius et Funk [211] ont obtenu en refroidissant sa dissolution à — 20°.

Sulfates basiques de cadmium. — SO^4Cd, CdO. — On le prépare, en calcinant, au rouge, le sulfate neutre anhydre ou l'un de ses hydrates. C'est une poudre blanche, peu soluble dans l'eau, décomposable au rouge vif (Stromeyer) [2]. Il forme plusieurs hydrates :

— $SO^4Cd, CdO + H^2O$. — C'est une poudre cristalline, blanc-jaunâtre, peu soluble dans l'eau chaude (Habermann) [212].

— $SO^4Cd, CdO + 2H^2O$. — On l'obtient, sous la forme d'écailles cristallines, soit en dissolvant dans l'eau chaude le sel anhydre et abandonnant au refroidissement, soit en faisant bouillir une dissolution de sulfate de cadmium avec un poids d'oxyde de cadmium précipité égal à celui qu'elle renfermait (Kühn) [203].

Cependant, en employant cette dernière méthode, Rose [210] a obtenu un autre hydrate, cristallisé en pyramides hexagonales, très efflorescent, et qui lui paraît avoir pour formule $SO^4Cd, CdO + 5H^2O$.

Sulfates de cadmium ammoniacaux. — $SO^4Cd, 6AzH^3$. — Rose [213] l'a préparé en faisant absorber, jusqu'à saturation, du gaz ammoniac par du sulfate de cadmium anhydre. Ce composé dégage du gaz ammoniac, surtout à chaud. Isambert [214] a mesuré sa tension de dissociation jusqu'à 100°; cette tension diminue brusquement lorsque le résidu présente la composition $SO^4Cd, 2AzH^3$ ou $(AzH^3)^2CdSO^4$ qui est le sulfate de cadmium-ammonium. Une température supérieure à 100° le détruit complètement; il est aussi décomposé par l'eau.

— $SO^4Cd, 4AzH^3 + aq$. — Ce composé a été préparé par Malaguti et Sarzeau [215] d'une part, par Müller [216] de l'autre, en précipitant, par l'alcool, une dissolution ammoniacale de sulfate de cadmium. D'après Malaguti et Sarzeau, il renferme 4 molécules d'eau de cristallisation, d'après Müller il n'en contient que 2,5. Ce sont de petits prismes hexagonaux, jaunes, qui dégagent du gaz ammoniac à la température ordinaire. L'eau les décompose en donnant du sulfate basique de cadmium.

Wells [217] et André [218] ont obtenu ce même sulfate ammoniacal, cristallisé avec $2H^2O$, en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans une dissolution refroidie de sulfate de cadmium.

([208]) Cohen. Z. ph. Chem. **34**-612 et 621-1900. — ([209]) Jæger et Lindeck. Z. ph. Chem. **35**-98-1900. — ([210]) Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **85**-505-1852. — ([211]) Mylius et Funk. Ber. Chem. Gesell. **30**-824-1897; Z. anorg. Chem. **18**-387-1898. — ([212]) Habermann. Monatsh. Chem. **5**-452-1884. — ([213]) Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **20**-152-1830. — ([214]) Isambert. C. R. **70**-456-1870. — ([215]) Malaguti et Sarzeau. An. Ch. Ph. (3)-**9**-431-1843. — ([216]) Müller. An. Chem. Pharm. Lieb. **149**-70-1869. — ([217]) Wells. Am. Chem. J. **9**-504-1887. — ([218]) André.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Séléniure de cadmium $CdSe = 191,5$. — Ce corps est connu à l'état amorphe et à l'état cristallisé.

Quand on précipite un sel de cadmium par l'hydrogène sélénié on obtient, d'après Uelsmann ([219]), un séléniure amorphe, brun foncé. D'après Fabre ([220]), il existe deux variétés de séléniure de cadmium amorphe ; l'une, qui est d'un noir brun, se produit quand on traite du sulfate de cadmium par du séléniure de sodium; l'autre, qui est d'un jaune brun, résulte de la précipitation de l'iodure de cadmium par l'hydrogène sélénié. Fonzes-Diacon ([221]) estime qu'il n'y a qu'une seule variété de séléniure de cadmium amorphe et que sa couleur est brun chocolat.

Le séléniure cristallisé a été obtenu, pour la première fois, à l'état de masse cristalline, jaune d'or, par Little ([222]), en faisant passer des vapeurs de sélénium sur du cadmium porté à une haute température. Par la sublimation du séléniure de cadmium amorphe dans un courant lent d'hydrogène, Margottet ([223]) a obtenu de larges lamelles cristallines, brunes ou noires. Ces cristaux agissent fortement sur la lumière polarisée; ils n'appartiennent donc pas au système cubique. Fonzes-Diacon ([221]) a obtenu ce séléniure, en cristaux bruns noirâtres, en faisant arriver sur de l'iodure de cadmium, fortement chauffé, un courant d'azote chargé de petites quantités d'hydrogène sélénié; les cristaux, ainsi préparés, appartiennent au système hexagonal.

Iodoséléniure de cadmium $3SeCd, I^2Cd$. — Ce composé a été obtenu par Fonzes-Diacon ([224]) en précipitant par l'hydrogène sélénié une dissolution d'iodure de cadmium à 50 pour 100. C'est un corps jaune; la potasse lui enlève de l'iode et le transforme en séléniure.

Sélénite de cadmium SeO^3Cd. — L'hydrate de cadmium se dissout, à chaud, dans l'acide sélénieux et cette dissolution, en se refroidissant, laisse déposer de petits prismes de sélénite de cadmium anhydre (Nilson) ([224]). La double décomposition entre le chlorure de cadmium et le sélénite d'ammonium précipite une poudre blanche, amorphe, qui est l'hydrate $2SeO^3Cd + 3H^2O$ (Nilson) ([225]). Boulzoureano ([226]) a obtenu du sélénite de cadmium cristallisé en laissant digérer, à froid, du carbonate de cadmium avec une solution d'acide sélénieux, puis chauffant à 200°, en tubes scellés, la dissolution obtenue. Enfin Nilson ([225]), en évaporant une dissolution du sel neutre en présence d'un plus ou moins grand excès d'acide sélénieux, a obtenu les trois sélénites acides cristallisés :

$$5SeO^3Cd + SeO^3H^2;\quad 2SeO^3Cd + SeO^3H^2 + H^2O;\quad SeO^3Cd + SeO^3.$$

Séléniate de cadmium $SeO^4Cd + 2H^2O$. — On prépare d'abord une dissolution de ce sel en dissolvant de l'oxyde de cadmium dans de

C. R. **104**-987-1887. — ([219]) Uelsmann. An. Chem. Pharm. Lieb. **116**-122-1860. — ([220]) Fabre. Thèse. Paris 1887. — ([221]) Fonzes-Diacon. C. R. **131**-895-1900; Thèse. Paris 1901. — ([222]) Little. An. Chem. Pharm. Lieb. **112**-211-1859. — ([223]) Margottet. Thèse. Paris 1879; An. Sc. Ec. Norm. (2)-**8**-247-1879. — ([224]) Nilson. B. Soc. Ch. **21**-253-1874. — ([225]) Nilson.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

l'acide sélénique, puis on évapore. Le sel se dépose en cristaux orthorhombiques très solubles dans l'eau, inaltérables à l'air et qui perdent la moitié de leur eau à 100° (Von Hauer) (227).

Tellurure de cadmium CdTe. — On l'obtient, à l'état amorphe, par l'action directe des composants, à 500°. Si on opère dans un courant d'hydrogène, on obtient des cristaux noirs, qui appartiennent au système cubique (Margottet) (225). Ce composé se produit aussi, à l'état de poudre noire, amorphe, quand on chauffe du tellurite ou du tellurate de cadmium dans un courant d'hydrogène (228).

Sulfotellurure de cadmium $3CdS, TeS^2$. — Berzélius l'a préparé en précipitant un sel de cadmium par le sulfotellure de potassium. C'est un corps jaune, altérable à l'air.

Tellurite de cadmium. — Il a été obtenu par Oppenheim (228) en précipitant de l'azotate de cadmium par du tellurite de sodium.

Tellurate de cadmium. — Oppenheim (228) l'a préparé, comme le sel précédent, par double décomposition.

Azoture de cadmium. — En électrolysant une dissolution de chlorure d'ammonium au moyen d'une électrode positive en cadmium et d'une électrode négative en platine, Grove (229) a reconnu qu'il se déposait, sur cette dernière, une masse cristalline, gris-bleu foncé, qui dégage de l'azote et laisse un dépôt jaune contenant du cadmium lorsqu'on la chauffe. Ce composé paraît être un azoture de cadmium.

Azotite de cadmium $(AzO^2)^2Cd + H^2O$. — On prépare sa dissolution par double décomposition entre le sulfate de cadmium et l'azotite de baryum, ou entre le chlorure de cadmium et l'azotite d'argent. Par évaporation, le sel hydraté se dépose en cristaux jaunes, déliquescents (Lang) (230). L'action prolongée du cadmium sur l'azotate d'ammonium en dissolution donne naissance à de l'azotite de cadmium ou, plutôt, à un azotite double de cadmium et d'ammonium (231).

Azotite de cadmium basique $(AzO^2)^2Cd, CdO$. — Hampe (232) l'a préparé en décomposant le sel neutre par l'eau ou par l'alcool absolu. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau.

Azotate de cadmium $(AzO^3)^2Cd + 4H^2O$. — On le prépare en évaporant sa dissolution; celle-ci s'obtient quand on traite le métal ou l'oxyde par l'acide azotique (Children). Ce sel est formé de cristaux déliquescents, très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. $D = 2,45$. Les densités de ses solutions aqueuses, de différentes concentrations, ont été mesurées par Franz (235) et par Dietz (86). Funk (234) a étudié la

B. Soc. Ch. **23**-353-1875. — (226) Boulzoureano. B. Soc. Ch. **48**-209 et 609-1887. — (227) Von Hauer. Sitz. Akad. Wien. **39**-299-1860. — (228) Oppenheim. J. prakt. Chem. **71**-266-1857. — (229) Grove. An. Ph. Chem. Pogg. **54**-401-1841; Ph. Mag. (3)-**19**-99-1841. — (230) Lang. J. prakt. Chem. **86**-295-1862. — (231) Morin. C. R. **100**-1497-1885. — (232) Hampe. An. Chem. Pharm. Lieb. **125**-354-1863. — (235) Franz. J. prakt. Chem. (2)-**5**-274-1872. — (234) Funk.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

cristallisation de cet azotate par refroidissement de sa dissolution saturée. Le sel cristallisé fond à + 59°,5; le liquide ainsi produit commence à bouillir à + 132° (Ordway) [235] en dégageant de l'eau et un peu d'acide azotique, tandis qu'il se dépose un azotate basique (Ditte) [236]. Au rouge, il perd tout son acide azotique et laisse un résidu d'oxyde de cadmium anhydre cristallisé (Schüler) [105]. L'azotate de cadmium donne, avec l'aniline et la phénylhydrazine, une combinaison cristallisée [237].

Azotates de cadmium basiques — $(AzO^3)^2Cd, CdO + 3H^2O$. — C'est celui que Ditte [236] a obtenu en calcinant modérément de l'azotate neutre: le sel amorphe, qui résulte de cette calcination, peut cristalliser par dissolution dans l'eau chaude et refroidissement. Klinger [238] l'a préparé en traitant de l'azotate de cadmium par de l'oxyde de plomb; il se précipite un mélange de sous-nitrate de plomb et d'azotate basique de cadmium. Ce sont des paillettes nacrées, fusibles sous l'action de la chaleur, puis décomposables avec production d'oxyde anhydre.

— $(AzO^3)^2Cd, 11\,CdO + 11\,H^2O$. — Signalé par Habermann [212]. Il se présente sous la forme de flocons blancs, un peu solubles dans l'eau.

— $2\,(AzO^3)^2Cd, 3\,CdO + 8\,H^2O$. — Il a été préparé par Rousseau et Tite [239] en chauffant à 300-350°, en tube scellé, de l'azotate neutre de cadmium avec des fragments de marbre; ce corps se dissout et l'azotate basique cristallise sur les parois du tube.

Azotate de cadmium ammoniacal $(AzO^3)^2Cd, 6\,AzH^3$. — Ce composé a été préparé par André [240] en faisant passer un courant prolongé de gaz ammoniac dans une solution ammoniacale d'azotate de cadmium. Ce sont des cristaux volumineux.

On connaît aussi l'hydrate $(AzO^3)^2Cd, 6\,AzH^3 + H^2O$ qui a été obtenu par André [240] et par Walls [217] en dissolvant, sous l'influence d'une légère chaleur et jusqu'à saturation, de l'azotate de cadmium cristallisé dans de l'ammoniaque et refroidissant. Cet hydrate est formé de cristaux qui se déshydratent et se décomposent sous l'action de la chaleur.

Phosphures de cadmium. — PCd^2. — Il a été préparé par Emmerling [241] en chauffant, au rouge sombre, dans des tubes scellés, un mélange de phosphore et de cadmium métallique. C'est un composé gris ou blanc d'argent. A cause de la difficulté d'isoler ce composé du métal auquel il est adhérent, certains chimistes [242] pensent qu'il en contient peut-être un excès et que ce phosphure est identique au suivant P^2Cd^3.

— P^2Cd^5. — On prépare ce phosphure par l'action directe, au rouge sombre, des vapeurs de phosphore sur le cadmium, son oxyde ou son carbonate, ou bien en chauffant, en vase clos et à l'abri de l'air, le phosphure P^2Cd (Renault) [139]. L'action du phosphore, sur une solution

Ber. Chem. Gesell. **32**-96-1899. — [235] Ordway. Am. J. Sc. (2)-**27**-14; Jahresb. 115-1859. — [236] Ditte. An. Ch. Ph. (5)-**18**-341-1879. — [237] Moitessier. B. Soc. Ch. (3)-**21**-631-1899. — [238] Klinger. Ber. Chem. Gesell. **16**-997-1883. — [239] Rousseau et Tite. C. R. **114**-1184-1892. — [240] André. C. R. **104**-987-1887. — [241] Emmerling. Ber. Chem. Gesell. **12**-152-1879. — [242] Sabatier. Encyclopédie chimique (6)-**3**-276. — [243] Oppenheim. Ber.

[*H. GIRAN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

alcaline d'un sel de cadmium, donne naissance à un précipité de nature complexe qui, calciné dans un courant d'hydrogène, se décompose en dégageant de l'hydrogène phosphoré, de l'eau et du phosphore, et laisse un dépôt cristallin du phosphure P^2Cd^3 (Oppenheim)([243]). Ce phosphure est gris, cristallin, cassant, d'aspect métallique. Il brûle à l'air en donnant du phosphate de cadmium. Les acides étendus l'attaquent avec dégagement d'hydrogène phosphoré.

— P^2Cd. — Renault([139]) l'a préparé comme le précédent, en faisant passer des vapeurs de phosphore sur du cadmium chauffé au rouge sombre. Les deux phosphures se produisent simultanément dans cette réaction; on les distingue à leur aspect : tandis que P^2Cd^3 forme une masse grise, P^2Cd est constitué par des houppes ou des lamelles rouges ou bleues, ou par de petits cristaux rouges rubis. On peut séparer le mélange des deux phosphures au moyen de l'acide chlorhydrique étendu qui ne dissout que P^2Cd^3.

Renault a encore préparé le phosphure P^2Cd en chauffant, au rouge, dans une cornue, un mélange de phosphate d'ammonium, de mercure ou d'étain, avec du carbonate de cadmium et du charbon; le phosphure impur se sublime dans une allonge adaptée au col de la cornue.

Le phosphure P^2Cd se décompose, sous l'action de la chaleur, en phosphore et en P^2Cd^3. Il brûle à l'air en donnant du phosphate de cadmium; il est difficilement soluble dans les acides chlorhydrique ou sulfurique étendus, facilement dans l'acide azotique.

Hypophosphite de cadmium $(PO^2H^2)^2Cd$. — Pour le préparer, on dissout du carbonate de cadmium dans de l'acide hypophosphoreux et on évapore la liqueur dans le vide sec (Rose)([244]). Petits cristaux, très solubles dans l'eau. Rammelsberg([245]) a préparé un hydrate contenant une demi-molécule d'eau en traitant le sulfate de cadmium par de l'hypophosphite de baryum. Cet hydrate est peu soluble dans l'eau; il est décomposable par la chaleur.

Phosphite de cadmium $2PO^3HCd + 3H^2O$. — On le prépare en précipitant une dissolution de sulfate de cadmium par du phosphite de sodium. C'est une poudre blanche, qui perd la moitié de son eau en présence de l'acide sulfurique et se déshydrate complètement au-dessous de 200°. (Rammelsberg([246]); Rose([247])). Le sel anhydre est décomposé au rouge.

Orthophosphates de cadmium. — D'après Stromeyer([2]), le précipité que l'on obtient, en traitant un sel de cadmium par le phosphate disodique, serait l'orthophosphate neutre de cadmium. De Schulten([248]) a montré que ce précipité avait, en réalité, pour formule, $5CdO, 2P^2O^5$ et que l'on obtenait un composé dont la formule était voi-

Chem. Gesell. **5**-979-1872. — ([244]) Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **12**-91-1828. — ([245]) Rammelsberg. Monatsb. preuss. Akad. 440-1872. — ([246]) Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **132**-488-1867. — ([247]) Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **9**-41-1827. — ([248]) De Schulten. B. Soc. Ch.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

sine de celle du phosphate neutre en précipitant un sel de cadmium par du phosphate trisodique. D'après Reynoso ([249]), le phosphate neutre prend encore naissance, en même temps qu'un phosphate acide soluble, quand on chauffe du pyrophosphate de cadmium avec de l'eau, à 300°, en tubes scellés, pendant plusieurs heures. L'évaporation de la dissolution donne une masse sirupeuse de phosphate acide, décomposable par l'alcool en acide phosphorique et phosphate neutre.

De Schulten ([248]) a aussi préparé deux orthophosphates acides :

— $(PO^4)^4Cd^5H^2 + 4H^2O$. — Il se précipite quand on verse une solution de phosphate disodique, dans une solution chaude de chlorure ou de sulfate de cadmium. Petits cristaux prismatiques, hexagonaux. Ils ne perdent leur eau qu'au rouge et fondent au rouge blanc.

— $(PO^4)^2CdH^4 + 2H^2O$. — On obtient ce sel par l'évaporation, à la température ordinaire, d'une solution saturée du phosphate acide précédent dans l'acide phosphorique. Grands prismes clinorhombiques, qui perdent leur eau à 100°.

— En fondant le phosphate neutre de cadmium ou le sel $(PO^4)^4Cd^5H^2 + 4H^2O$ avec un excès de chlorure ou de bromure de cadmium et abandonnant ensuite au refroidissement. De Schulten ([248]) a obtenu des cristaux d'apatite chlorée ou bromée de cadmium : $3(PO^4)^2Cd^3, CdCl^2$ et $3(PO^4)^2Cd^3, CdBr^2$.

Pyrophosphate de cadmium $P^2O^7Cd^2$. — On le prépare, par double décomposition, entre le pyrophosphate de sodium et un sel de cadmium ([249-250]). De Schulten ([248]) a aussi constaté sa formation dans la préparation de l'apatite bromée. Ce sel est cristallisé en lamelles; il est insoluble dans l'eau et se dissout dans un excès de pyrophosphate de sodium et dans les acides. L'hydrogène le décompose, au rouge, avec dégagement d'hydrogène phosphoré gazeux. Nous avons vu que l'eau le transforme, à 300°, en orthophosphates acide et neutre.

Schwarzenberg ([250]) a aussi préparé un pyrophosphate hydraté, $P^2O^7Cd^2 + 2H^2O$, en dissolvant le sel anhydre dans de l'acide sulfurique étendu, d'où l'hydrate cristallise ensuite sous la forme de lamelles.

Métaphosphate de cadmium — Persoz l'a préparé en précipitant de l'azotate de cadmium par de l'acide métaphosphorique, dissolvant ensuite le précipité dans l'ammoniaque et abandonnant la dissolution à elle-même. Le métaphosphate se dépose lentement au fur à mesure que l'ammoniaque s'évapore.

Thiohypophosphate de cadmium P^2S^6Cd. — Il a été préparé par Ferrand ([251]) en chauffant, pendant 40 heures, un mélange de soufre, de phosphore et de cadmium. C'est un corps solide, cristallisé, jaune orangé.

Thiophosphate de cadmium P^2S^3Cd. — Il se produit dans

(3)-1-472-1889. — ([249]) Reynoso. An. Ch. Ph. (3)-45-107-1855. — ([250]) Schwarzenberg. An. Chem. Pharm. Lieb. 65-153-1848. — ([251]) Ferrand. B. Soc. Ch. (3)-13-115-1895. —

[H. GIRAN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

l'action du pentasulfure de phosphore sur le chlorure ou sur le sulfure de cadmium. C'est une poudre cristalline, blanche, qui se décompose facilement en sulfure de cadmium et en P^2S^5 (Glatzel) ([252]).

Arséniures de cadmium. — $AsCd^3$. — On le prépare en fondant ensemble un mélange de deux atomes d'arsenic et de trois atomes de cadmium. Descamps ([253]) l'a obtenu en réduisant l'arséniate de cadmium par le cyanure de potassium. C'est une masse blanche, faiblement rougeâtre, d'aspect métallique.

As^2Cd^3. — Spring ([167]) a préparé cet arséniure en soumettant le mélange de deux atomes d'arsenic et de trois atomes de cadmium à une pression de 6500 atmosphères. Granger ([254]) l'a obtenu, cristallisé en octaèdres cubiques, rougeâtres, par l'action directe de la vapeur d'arsenic sur du cadmium chauffé.

Arsénite de cadmium $As^2O^6Cd^3$. — On l'obtient en précipitant une dissolution alcoolique de chlorure de cadmium au moyen d'une dissolution aqueuse d'arsénite de potassium ([255]). Reichard ([256]) l'a préparé par double décomposition. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau.

Arséniate de cadmium $2[(AsO^4)^2Cd^3] + 3H^2O$. — On le prépare en traitant le sulfate de cadmium par de l'arséniate trisodique et desséchant à 100° le précipité obtenu. Ce sel se déshydrate complètement au rouge (Salkowski) ([257]).

Arséniates de cadmium acides. — Le plus anciennement connu est l'arséniate $AsO^4CdH + H^2O$ que l'on prépare en dissolvant du carbonate ou de l'oxyde de cadmium dans de l'acide arsénique et évaporant ([257 à 259]). Ce sel est formé de fines aiguilles blanches, soyeuses, inaltérables à 100°. L'eau le décompose en produisant un autre arséniate acide $(AsO^4)^4Cd^5H^2 + 4H^2O$, qui est amorphe. Si on dissout ce dernier sel dans l'acide arsénique et si on évapore, à chaud, cette dissolution, on obtient des cristaux de $AsO^4CdH + H^2O$ (de Schulten) ([248]). Mais, en évaporant, à froid, cette même dissolution, de Schulten ([248]) a obtenu un autre arséniate acide $(AsO^4)^2CdH^4 + 2H^2O$, en grands cristaux clinorhombiques, isomorphes avec le phosphate correspondant, et complètement déshydratés à 70°. De Schulten ([248]) a aussi préparé des arsénioapatites chlorée et bromée de cadmium $3(AsO^4)^2Cd^3, CdCl^2$ et $3(AsO^4)^2Cd^3, CdBr^2$, en fondant l'arséniate neutre d'ammonium ou le sel $(AsO^4)^4Cd^5H^2 + 4H^2O$ avec un excès de chlorure ou de bromure de cadmium. Ces composés sont analogues, comme aspect et comme propriétés, aux apatites phosphatées du même auteur.

([252]) Glatzel. Z. anorg. Chem. **4**-186-1893. — ([253]) Descamps. C. R. **86**-1065-1878. — ([254]) Granger. C. R. **138**-574-1904 et B. Soc. Ch. [3] T. XXXI (1904), p. 568. — ([255]) Stavenhagen. J. prakt. Chem. (2)-**51**-1-1895; Z. anorg. Chem. **8**-405-1895. — ([256]) Reichard. Ber. Chem. Gesell. **27**-1019-1894. — ([257]) Salkowski. J. prakt. Chem. **104**-129-1868. — ([258]) Demel. Ber. Chem. Gesell. **12**-1279-1879. — ([259]) Coloriano. C. R. **103**-273-1886. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Pyroarséniate de cadmium $As^2O^7Cd^2$. — De Schulten [248] l'a obtenu en fondant un mélange de bromure de cadmium, de bromure de potassium et d'arséniate neutre d'ammonium. Par lessivage du culot, il reste le pyroarséniate de cadmium cristallisé.

Sulfoarséniure de cadmium. — Berzélius [260] l'a préparé en précipitant un sel de cadmium par une solution saturée de trisulfure d'arsenic dans le sulfure d'ammonium. C'est un corps jaune orangé, décomposable par la chaleur.

Sulfoarsénite de cadmium $(AsS^3)^2Cd^3$. — La formule de ce composé est douteuse. C'est un précipité jaune que l'on obtient quand on traite un sel de cadmium par une dissolution saturée de trisulfure d'arsenic dans le sulfure d'ammonium [260].

Sulfoarséniate de cadmium $(AsS^4)^2Cd^3$. — La formule de ce corps est incertaine. On le prépare en précipitant un sel de cadmium par du sulfoarséniate trisodique AsS^4Na^3. C'est une poudre jaune [261].

Antimoniate de cadmium $Sb^2O^6Cd + 5H^2O$. — Senderens [262] l'a préparé en précipitant un sel de cadmium par de l'acide antimonique. C'est un corps blanc, insoluble dans l'eau; il perd $3H^2O$ en présence de l'acide sulfurique et toute son eau au rouge, sans se décomposer.

Sulfoantimoniate de cadmium $(SbS^4)^2Cd^3$. — C'est un précipité jaune orangé, que l'on obtient en traitant un sel de cadmium par une dissolution concentrée de sulfoantimoniate de sodium SbS^4Na^3 (Rammelsberg) [263].

Alliages de cadmium et de bismuth. — Ces alliages ont été étudiés surtout par Matthiessen [264] qui a préparé les suivants : $CdBi$; $CdBi^4$; $CdBi^8$; $CdBi^{12}$; Cd^2Bi; Cd^3Bi. Quelques-uns d'entre eux sont, sans doute, des mélanges.

Vanadate de cadmium $3V^2O^6Cd + 2H^2O$. — Ditte [265] a préparé ce sel en traitant l'azotate de cadmium par le vanadate d'ammonium, en présence d'un peu d'acide acétique. Il se forme une belle liqueur rouge qui, à l'ébullition, se décolore et laisse déposer le vanadate en petits cristaux rouges.

Schener [266] a décrit un pervanadate de cadmium.

De Schulten [267] a reproduit les vanadinites chlorée et bromée de cadmium, $3(VO^4)^2Cd^3$, $CdCl^2$ et $3(VO^4)^2Cd^3$, $CdBr^2$, en fondant un mélange de chlorure (ou de bromure) de cadmium, de carbonate de cadmium et d'anhydride vanadique. Par refroidissement de la masse fondue, les vanadinites se déposent en fines aiguilles que l'on sépare par

[260] Berzélius. An. Ph. Chem. Pogg. **7**-146-1826. — [261] Berzélius. An. Ph. Chem. Pogg. **7**-28-1826. — [262] Senderens. B. Soc. Ch. (3)-**21**-47-1899. — [263] Rammelsberg. An. Ph. Chem. Pogg. **52**-236-1841. — [264] Matthiessen. An. Ph. Chem. Pogg. **110**-21-1860. — [265] Ditte. C. R. **104**-1705-1887. — [266] Scheuer. Z. anorg. Chem. **16**-284-1898. — [267] De Schulten. B. Soc. Ch. (3)-**23**-159-1900. — [268] Santesson. B. Soc. Ch. **24**-52-

[*H. GIRAN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

un lessivage à l'eau. Ces composés sont analogues aux apatites et aux arsénioapatites de cadmium du même auteur.

Fluoniobate de cadmium $\left.\begin{matrix}Cd^5\\H^5\end{matrix}\right\}F^{30}Nb^3+28H^2O$. — Pour le préparer, on dissout du carbonate de cadmium et de l'acide niobique dans l'acide fluorhydrique concentré. Par évaporation, le sel cristallise en prismes transparents, qui deviennent bientôt opaques par perte d'acide fluorhydrique et qui sont insolubles dans l'eau (Santesson) ([268]).

Borate de cadmium tribasique $3CdO,B^2O^3$. — Ouvrard ([269]) a préparé ce sel en chauffant, jusqu'à fusion, un mélange équimoléculaire de fluorhydrate de fluorure de potassium, d'anhydride borique et d'oxyde de cadmium. Il se dégage du fluorure de bore. Après refroidissement, on reprend le culot par l'eau; celui-ci se désagrège et laisse des aiguilles de borate tricadmique. Ce borate n'est attaqué, ni par l'eau froide, ni par l'eau chaude; il se dissout dans les acides étendus.

Sesquiborate de cadmium $3CdO,2B^2O^3+3H^2O$. — Rose ([270]) l'a préparé en précipitant, à chaud, le borax par un sel de cadmium.

Biborate de cadmium $CdO,2B^2O^3+2H^2O$. — La dissolution de tétraborate se dédouble, lentement à 50°, plus rapidement à l'ébullition, en donnant un précipité blanc de biborate qui se transforme, au bout de quelques jours, en cristaux brillants.

Tétraborate de cadmium $CdO,4B^2O^3+10H^2O$. — On le prépare en ajoutant, à une solution saturée et tiède d'acide borique, du carbonate de cadmium récemment précipité; il se dégage du gaz carbonique. La liqueur filtrée donne, par évaporation, des cristaux de tétraborate (Ditte) ([271]).

Carbonates de cadmium. — On obtient le carbonate neutre de cadmium, CO^3Cd, en précipitant un sel de cadmium par un carbonate alcalin. Le sel desséché est anhydre d'après Stromeyer ([2]), il contient $1/2H^2O$ et devient anhydre à 100° d'après Lefort ([272]). C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau. $D=4,49$. Il est réduit, au rouge, par le charbon, en donnant du cadmium métallique.

Le carbonate de cadmium a été obtenu, en très petits cristaux, par Bourgeois ([273]) en chauffant, en tubes scellés, à une température supérieure à 100°, du carbonate amorphe avec une dissolution d'un sel ammoniacal (chlorure ou azotate). De Schulten ([274]) a préparé ce carbonate cristallisé en ajoutant, à une solution de chlorure de cadmium, du carbonate d'ammonium en excès, puis de l'ammoniaque jusqu'à dissolution du précipité, étendant d'eau et chauffant au bain-marie; à mesure

1875. — ([269]) Ouvrard. C. R. **130**-472-1900. — ([270]) Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **88**-299-1853. — ([271]) Ditte. An. Ch. Ph. (5)-**30**-255-1883. — ([272]) Lefort. J. Pharm. Ch. (3)-**12**-406-1847. — ([273]) Bourgeois. C. R. **103**-1088-1886. — ([274]) De Schulten. B. Soc. Min. **20**-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

que l'ammoniaque se dégage, il se dépose des cristaux brillants, rhomboédriques, de carbonate de cadmium anhydre.

Rose [210] a obtenu un carbonate basique, de formule complexe, voisine de $(CO^3Cd)^5$, $CdO + 2H^2O$, en précipitant, par la potasse, un sel de cadmium en dissolution étendue et chaude.

Sulfocarbonate de cadmium. — Il a été obtenu par Berzélius [275] à l'état de précipité jaune citron, en traitant un sel de cadmium par du sulfo-carbonate de calcium.

Cyanure de cadmium $(CAz)^2Cd$. — On le prépare en précipitant une dissolution saturée de sulfate de cadmium avec une solution concentrée de cyanure de potassium [276-277].

Sulfocyanate de cadmium $(SCAz)^2Cd$. — On prépare ce sel, soit en traitant le carbonate de cadmium par une dissolution d'acide sulfocyanique, soit en faisant réagir molécules en nombre égal de sulfate de cadmium et de sulfocyanate de baryum [278-279].

Cyanurate de cadmium ammoniacal. — Ce composé se prépare en décomposant le carbonate de cadmium par une dissolution bouillante d'acide cyanurique [280].

Silicate de cadmium $2(SiO^3Cd) + 3H^2O$. — Ce composé a été obtenu par Rousseau et Tite [281] dans la préparation de l'azotate basique de cadmium; il se dépose sur les parois du tube dans lequel on a chauffé l'azotate neutre en présence du marbre. Il est cristallisé en aiguilles microscopiques.

Fluosilicate de cadmium $CdF^2, SiF^4 + 6H^2O$. — Berzélius [76] l'a préparé en évaporant un mélange des dissolutions de fluorure de cadmium et de fluorure de silicium. Prismes incolores, très solubles dans l'eau, efflorescents à chaud.

Fluozirconates de cadmium. — En évaporant un mélange de fluorures de cadmium et de zirconium, Marignac [282] a préparé deux fluozirconates de cadmium : le premier $2CdF^2, ZrF^4 + 6H^2O$ cristallise dans le système clinorhombique et le second $CdF^2, 2ZrF^4 + 6H^2O$ en lamelles cristallines. Il n'a pas pu obtenir le sel normal $CdF^2, ZrF^4 + 6H^2O$.

Alliages de cadmium et d'étain. — Wood [283] et Matthiessen [264] ont préparé un certain nombre d'alliages en fondant ensemble les deux métaux. Ce sont : CdSn; $CdSn^2$; $CdSn^4$; $CdSn^6$; Cd^2Sn; Cd^4Sn et Cd^6Sn. Quelques-uns de ces alliages sont, probablement, des mélanges.

Fluostannate de cadmium $CdF^2, SnF^4 + 6H^2O$. — On l'ob-

195-1897. — [275] Berzélius. Handb. Gmelin-Kraut **3**-69-1875. — [276] Joannis. An. Ch. Ph. (5)-**26**-506-1882. — [277] Schüler. An. Chem. Pharm. Lieb. **87**-46-1853. — [278] Meitzendorff. An. Ph. Chem. Pogg. **56**-63-1842. — [279] Grossmann. Ber. Chem. Gesell. **35**-2665-1902. — [280] Claus et Putensen. J. prakt. Chem. (2)-**38**-208-1888. — [281] Rousseau et Tite. C. R. **114**-1262-1892. — [282] Marignac. An. Ch. Ph. (5)-**60**-257-1860. — [283] Wood. Chem.

[*H. GIRAN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

tient par le mélange des dissolutions des deux sels. Prismes hexagonaux (Marignac) [284].

Alliages de cadmium, d'étain, et de bismuth. — Quelques alliages de ces trois métaux ont été préparés par Von Hauer [285].

Chlorures de cadmium et de rubidium. — Godeffroy [286] avait d'abord signalé l'existence des trois sels doubles :

$2RbCl, CdCl^2$; $2(RbCl, CdCl^2) + H^2O$ et $4(RbCl, CdCl^2) + H^2O$.

D'après Rimbach [287] il n'existe que les deux suivants : $4RbCl, CdCl^2$ et $RbCl, CdCl^2$.

Sulfocyanate de cadmium et de rubidium $(CyS)^2Cd, 2CySRb + 2H^2O$. — Lamelles hexagonales (Grossmann) [279].

Chlorures de cadmium et de potassium — $CdCl^2, KCl + 1/2H^2O$. — On le prépare, en évaporant une dissolution contenant un nombre égal de molécules des deux sels simples (Von Hauer) [288]. Ce sont des aiguilles soyeuses, très solubles dans l'eau, efflorescentes à l'air sec et complètement déshydratées à 100°.

— $CdCl^2, 4KCl$. — On obtient ce sel double en soumettant à l'évaporation spontanée les eaux mères du sel précédent (Von Hauer) [288]. On peut aussi le préparer en évaporant une dissolution des deux chlorures simples, contenant au moins 6 molécules de KCl pour une molécule de $CdCl^2$. Beaux cristaux rhomboédriques.

La conductibilité de la dissolution, contenant un mélange des deux sels simples, a été étudiée par Lindsay [289] qui en a conclu que, lorsqu'on faisait ce mélange, la combinaison des deux sels n'avait pas lieu immédiatement. Mais Jones et Caldwell [290] sont arrivés, par la même méthode, à un résultat contraire.

Bromures de cadmium et de potassium — $CdBr^2, KBr + 1/2H^2O$. — On le prépare comme le chlorure correspondant [Von Hauer [291]; Croft [102]] avec lequel il est isomorphe. Ce sont des aiguilles soyeuses, qui s'effleurissent à chaud et qui sont très solubles dans l'eau (Eder) [113].

$CdBr^2, 4KBr$. — On l'obtient en évaporant les eaux mères du sel précédent (Von Hauer). Ce sont des cristaux isomorphes du chlorure correspondant.

Iodure de cadmium et de potassium $CdI^2, 2KI + 2H^2O$. — On le prépare en évaporant le mélange des deux sels simples. Octaèdres incolores, très solubles dans l'eau [Clarke [292]; Croft [102]; Eder [113]].

N. **6**-135-1862. — [284] Marignac. An. Min. (5)-**15**-261-1859. — [285] von Hauer. J. prakt. Chem. **94**-456-1865. — [286] Godeffroy. Ber. Chem. Gesell. **8**-9-1875. — [287] Rimbach. Ber. Chem. Gesell. **35**-1298-1902. — [288] von Hauer. Sitz. Akad. Wien. **13**-449-1854; **17**-531; **20**-40-1856. — [289] Lindsay. Am. chem. J. **25**-62-1901. — [290] Jones et Caldwell. Am. chem. J. **25**-349-1901. — [291] von Hauer. Sitz. Akad. Wien. **15**-38-1855. — [292] Clarke. Ber. Chem.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Oxyde de cadmium et de potassium. — S. Meunier[140] a constaté que l'oxyde de cadmium se dissout dans la potasse en fusion et qu'il se sépare, par le refroidissement, une matière grise ou des paillettes nacrées que ce chimiste considère comme étant un oxyde double de cadmium et de potassium.

Hyposulfites de cadmium et de potassium. — $3S^2O^3Cd, 5S^2O^3K^2$. — On le prépare en faisant cristalliser un mélange de solutions saturées d'hyposulfite de potassium et d'acétate de cadmium[293]. Prismes clinorhombiques, légèrement jaunâtres.

— $S^2O^3Cd, 3S^2O^3K^2 + 2H^2O$. — On le prépare comme le sel précédent, mais en employant un grand excès d'hyposulfite[293]. Prismes clinorhombiques.

Sulfates de cadmium et de potassium — $SO^4Cd, SO^4K^2 + 1,5H^2O$. — On le prépare par l'évaporation spontanée du mélange des deux sulfates. Beaux cristaux clinorhombiques, inaltérables à l'air [Von Hauer[294]; Krenner[295]; Wyrouboff[296]].

— $SO^4Cd, SO^4K^2 + 2H^2O$. — On l'obtient quand on abandonne, au refroidissement une solution saturée, à chaud, des deux sels simples [Von Hauer[294]; Wyrouboff[296]; Krenner[297]]. Cristaux tricliniques, qui s'effleurissent lentement à l'air en donnant l'hydrate à $1,5H^2O$.

— $SO^4Cd, SO^4K^2 + 4H^2O$. — Cité par Wyrouboff[298].

— $SO^4Cd, SO^4K^2 + 6H^2O$. — On le prépare en saturant, avec du carbonate de cadmium, une solution de sulfate acide de potassium, ajoutant un peu d'acide sulfurique et abandonnant à l'évaporation spontanée. Beaux cristaux qui s'effleurissent en se transformant en sel à $1,5H^2O$ [Von Hauer[294-299]; Schiff[300]].

Séléniate de cadmium et de potassium $SeO^4Cd, SeO^4K^2 + 2H^2O$. — Il se prépare par évaporation du mélange des deux sels. Cristaux tricliniques, inaltérables à l'air (Von Hauer)[301].

Azotites de cadmium et de potassium — $(AzO^2)^2Cd, AzO^2K$. — On l'obtient en évaporant le mélange des deux dissolutions[302-303]. Cristaux cubiques, légèrement jaunes, inaltérables à l'air, facilement solubles dans l'eau.

— $(AzO^2)^2Cd, 2AzO^2K$. — Il se produit quand on évapore les eaux mères du sel précédent[302-303]. Lang[304] l'a préparé en évaporant une dissolution d'acétate de cadmium additionnée d'un grand excès d'azotite de potassium. Beaux cristaux orthorhombiques (Topsoë)[305], très solubles dans l'eau.

Gesell. **12**-1398-1879. — [293] Fock et Klöss. Ber. Chem. Gesell. **23**-1755-1890. — [294] von Hauer. An. Ph. Chem. Pogg. **133**-176-1868. — [295] Krenner. An. Ph. Chem. Pogg. **133**-178-1868. — [296] Wyrouboff. B. Soc. Ch. (3)-**25**-128-1901. — [297] Krenner. An. Ph. Chem. Pogg. **133**-177-1868. — [298] Wyrouboff. Chem. Zéit. **15**-1836-1891. — [299] von Hauer. Sitz. Akad. Wien. **15**-42-1855. — [300] Schiff. An. Chem. Pharm. Lieb. **115**-74-1860. — [302] Hampe. An. Chem. Pharm. Lieb. **125**-334-1863. — [303] Fock. Z. Kryst. **17**-177-1890. — [304] Lang. Jahresb.. 99-1862. — [305] Topsoë. Sitz. Akad. Wien. **73**-113-1876. —

[*H. GIRAN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

— $(AzO^2)^2Cd, 4AzO^3K$. — Lang [304] l'a obtenu en évaporant les eaux mères qui ont fourni le sel précédent. Cristaux jaunâtres, très solubles dans l'eau.

Hypophosphate de cadmium et de potassium $P^2O^6CdH^2$, $P^2O^6K^2H^2 + 2,5H^2O$. — Composé cristallisé (Bansa) [306].

Phosphates de cadmium et de potassium. — En dissolvant de l'oxyde de cadmium dans du pyrophosphate ou de l'orthophosphate de cadmium en fusion, Ouvrard [307] a obtenu l'orthophosphate PO^4CdK, cristallisé en prismes clinorhombiques. Si l'on remplace le pyro ou l'orthophosphate par du métaphosphate, on obtient le pyrophosphate $P^2O^7CdK^2$, en beaux cristaux maclés.

Pahl [308] a aussi préparé le pyrophosphate double $(P^2O^7)^9Cd^{10}K^{16} + 30H^2O$.

Arséniate de cadmium et de potassium $(AsO^4)^2Cd^2K^2$. — (Lefèvre) [309].

Vanadates de cadmium et de potassium $V^6O^{17}CdK^2 + 9H^2O$. — Petites aiguilles d'un rouge brun (Radau) [310]. $(V^{10}O^{28})^2Cd^5K^6 + 27H^2O$. — Croûtes cristallines orangées (Radau) [310].

Thiocyanate de cadmium et de potassium $(CAzS)^2Cd, 2CAzSK + 2H^2O$. — Octaèdres réguliers (Grossmann) [279].

Fluorure de cadmium et d'ammonium CdF^2, AzH^4F. — Ce sel prend naissance quand on traite le fluorure de cadmium par une dissolution chaude de fluorure d'ammonium (Helmolt) [311].

Chlorures de cadmium et d'ammonium — $CdCl^2, AzH^4Cl + 1/2H^2O$. — On le prépare, en abandonnant à l'évaporation spontanée, le mélange des dissolutions des deux sels. Ce sont de fines aiguilles, brillantes, inaltérables dans l'air sec [Von Hauer [288]; Croft [102]; Rimbach [287]].

— $CdCl^2, 4AzH^4Cl$. — On l'obtient, soit en évaporant les eaux mères du sel précédent (Von Hauer) [288], soit en faisant cristalliser une dissolution contenant du chlorure de cadmium avec un excès de chlorure d'ammonium (Wells [312]; Rimbach [287]). Grossmann [313] l'a préparé en traitant une solution de chlorure d'ammonium par un excès d'oxyde de cadmium. Ce sel double forme des rhomboèdres brillants, solubles dans l'eau.

Bromures de cadmium et d'ammonium — $CdBr^2, AzH^4Br + 1/2H^2O$. — On le prépare comme le chlorure double correspondant (Von Hauer) [288] [299]. Cristaux incolores très solubles dans l'eau (Eder) [113].

[306] Bansa. Z. anorg. Chem. **6**-146-1894. — [307] Ouvrard. C. R. **106**-1729-1888. — [308] Pahl. B. Soc. Ch. **22**-122-1874. — [309] Lefèvre. C. R. **110**-405-1890. — [310] Radau. An. Chem. Pharm. Lieb. **251**-114-1889. — [311] Helmolt. Z. anorg. Chem. **3**-115-1892. — [312] Wells. Am. chem. J. **9**-304-1887. — [313] Grossmann. Z. anorg. Chem. **33**-149-1902. —

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

— $CdBr^2, 4AzH^4Br$. — Pour le préparer, on traite une dissolution bouillante de bromure d'ammonium par un excès d'oxyde de cadmium; le sel double cristallise, en beaux prismes, pendant le refroidissement [313] [314].

Iodures de cadmium et d'ammonium $CdI^2, AzH^4I + 1/2H^2O$. — Ce sel se prépare comme les chlorure et bromure correspondants. Cristaux incolores, très solubles dans l'eau (Eder) [115]. En traitant la solution d'iodure d'ammonium par un excès d'oxyde de cadmium, Grossman [315] a obtenu l'hydrate $CdI^2, AzH^4I + H^2O$.

Hyposulfites de cadmium et d'ammonium $S^2O^3Cd, 3S^2O^3(AzH^4)^2 + 3H^2O$. — On prépare ce sel, en précipitant, par l'alcool, une dissolution d'acétate de cadmium et d'hyposulfite d'ammonium [293]. Prismes clinorhombiques.

— $S^2O^3Cd, S^2O^3(AzH^4)^2$. — Même préparation, mais en employant moins d'hyposulfite [293]. Prismes clinorhombiques jaunâtres.

Sulfite de cadmium et d'ammonium $SO^3Cd, SO^3(AzH^4)^2$. — On le prépare, en saturant de gaz ammoniac, une dissolution de chlorure de cadmium et y faisant ensuite passer un courant d'anhydride sulfureux (Schüler) [103]. Précipité blanc, cristallin, très peu soluble dans l'eau.

Sulfates de cadmium et d'ammonium — $SO^4Cd, SO^4(AzH^4)^2 + 6H^2O$. — Il s'obtient en évaporant le mélange des deux dissolutions (Von Hauer [315]; Schiff [316]). Il se dépose aussi quand on évapore une dissolution de sulfate de cadmium ammoniacal $SO^4Cd, 6AzH^3$ (H. Rose) [317]. Ce sel cristallise dans le système clinorhombique; il est peu altérable à l'air. Wells [312] a préparé le sel $SO^4Cd, 3SO^4(AzH^4)^2$ en dissolvant l'oxyde de cadmium dans le sulfate d'ammonium. Par la même méthode, André [318] a obtenu $SO^4Cd, 3SO^4(AzH^4)^2 + 10H^2O$.

Séléniates de cadmium et d'ammonium — $SeO^4Cd, SeO^4(AzH^4)^2 + 6H^2O$. — Ce sel se produit quand on sépare, à froid, le mélange des dissolutions des deux sels simples. Cristaux clinorhombiques, inaltérables à l'air (Topsoë).

— $SeO^4Cd, SeO^4(AzH^4)^2 + 2H^2O$. — On le prépare comme le précédent, mais en évaporant à une température supérieure à 70°. Prismes tricliniques, inaltérables à l'air (Topsoë).

Azotate de cadmium et d'ammonium. — Ce sel prend naissance quand on plonge une baguette de cadmium dans une solution d'azotate d'ammonium (Marin) [319].

Phosphate de cadmium et d'ammonium $4PO^4CdAzH^4 + 5H^2O$. — On le prépare en versant, goutte à goutte, une dissolution d'un sel de cadmium dans du phosphate d'ammonium (Drewsen) [320].

[314] Tassilly. An. Ch. Ph. (7)-**17**-38-1899. — [315] von Hauer. Sitz. Akad. Wien. **15**-23-1855; **17**-331-1856. — [316] Schiff. An. Chem. Pharm. Lieb. **104**-325-1857. — [317] H. Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **20**-152-1830. — [318] André. C. R. **104**-987-1887. — [319] Marin. C. R. **100**-1497-1885. — [320] Drewsen. Handb. Gmelin-Kraut **3**-74-1875. — [321] Kurnakoff. J.

[*H. GIRAN.*]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Thiocyanate de cadmium et d'ammonium $(CAzS)^2Cd$, $2CAzSAzH^4 + 2H^2O$. — Prismes clinorhombiques (Grossmann) [279].

Alliage de cadmium et de sodium. — Kurnakoff [321] a signalé la combinaison Na^2Cd, fusible à 395°.

Chlorure de cadmium et de sodium $CdCl^2, 2NaCl + 3H^2O$. — Préparé en évaporant le mélange des dissolutions. Petits cristaux, inaltérables à l'air, très solubles dans l'eau (Von Hauer) [322]; (Croft) [88].

Bromure de cadmium et de sodium $2CdBr^2, 2NaBr + 5H^2O$. — On le prépare comme le sel précédent (Croft) [88]. Lamelles hexagonales, très solubles dans l'eau (Eder) [113].

Iodure de cadmium et de sodium $CdI^2, 2NaI + 6H^2O$. — Même préparation que pour les deux sels précédents (Croft) [88]. Prismes quadratiques, très solubles dans l'eau (Eder) [113].

Sulfure de cadmium et de sodium $3CdS, Na^2S$. — On le prépare, en fondant ensemble, un mélange de sulfure de cadmium, de soufre et de carbonate de sodium et on reprend rapidement par l'eau ou par un mélange d'eau et d'alcool qui enlève les matières solubles et laisse le sulfure double insoluble. C'est une poudre jaune facilement oxydable à l'air humide [323].

Hyposulfites de cadmium et de sodium — $S^2O^3Cd, 3S^2O^3Na^2 + 16H^2O$. — Ce sel se prépare, en précipitant par l'alcool, un mélange de solutions concentrées d'hyposulfite de sodium et d'acétate de cadmium, l'hyposulfite étant en grand excès [293]. Prismes clinorhombiques.

— $S^2O^3Cd, 3S^2O^3Na^2 + 5H^2O$. — On l'obtient comme le sel précédent, mais sans employer un excès d'hyposulfite [293]. Cristaux jaunes, anorthiques.

— $3S^2O^3Cd, S^2O^3Na^2 + 9H^2O$. — Ce sont des aiguilles blanc jaunâtre que l'on obtient en précipitant, par l'alcool, une solution renfermant un nombre égal de molécules d'azotate de cadmium et d'hyposulfite de sodium [324].

— $2S^2O^3Cd, S^2O^3Na^2 + 7H^2O$. — On le prépare comme le sel précédent, mais en employant, poids égaux, d'azotate de cadmium et d'hyposulfite de sodium [324]. Il est formé d'aiguilles d'un blanc jaunâtre.

— $S^2O^3Cd, 3S^2O^3Na^2 + 9H^2O$. — On prépare ce sel de la même manière que les deux précédents, mais en employant un grand excès d'hyposulfite [324]. Petites lamelles jaunes.

Sulfate de cadmium et de sodium $(SO^3)^4Cd^3Na^2$. — (Berglund [325]).

Sulfite de cadmium et de sodium $SO^4Cd, SO^4Na^2 + 2H^2O$.

Soc. ch. russe **30**-325-1898; Z. anorg. Chem. **20**-388-1899. — [322] VON HAUER. Sitz. Akad. Wien. **15**-35-1855; An. Chem. Pogg. **133**-176-1868. — [323] SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. **149**-381-1873. — [324] VORTMANN et PADBERG. Ber. Chem. Gesell. **22**-2637-1889. — [325] BERGLUND. B. Soc. Ch. **21**-212-1874. — [326] VON HAUER. Sitz. Akad. Wien. **15**-43-

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

— Petits cristaux que l'on obtient en évaporant le mélange des dissolutions contenant un léger excès d'acide sulfurique (Von Hauer) [326].

Phosphates de cadmium et de sodium. — On connaît surtout le pyrophosphate double $P^2O^7CdNa^2$ qui se produit d'après Wallroth [327], quand on dissout de l'oxyde de cadmium dans du sel de phosphore. Ce pyrophosphate double a été aussi obtenu par Ouvrard [307] en dissolvant de l'oxyde de cadmium dans du métaphosphate de sodium fondu; en variant les proportions d'oxyde et de métaphosphate, ce même chimiste a aussi obtenu les sels $P^2O^7CdNa^2, Na^2O$, cristallisé dans le système cubique, et l'orthophosphate double PO^4CdNa. En traitant une solution de chlorure de cadmium par du pyrophosphate de sodium, Pahl [328] en a précipité le sel $P^2O^7CdNa^2 + 4H^2O$. Enfin Wiesler [329] a préparé un métaphosphate double $(PO^3)^6CdNa^4 + 4H^2O$ en précipitant, par l'alcool, une dissolution d'iodure de cadmium et de trimétaphosphate de sodium.

Arséniates de cadmium et de sodium. — Lefèvre [309] a obtenu l'ortho-arséniate $(AsO^4)^2CdNa^4$ par l'action de l'arséniate de sodium sur de l'oxyde de cadmium; il a aussi préparé un pyroarséniate $(As^2O^7)^3Cd^2Na^8$.

Thiocyanate de cadmium et de sodium $(CAzS)^2Cd, CAzSNa + 3H^2O$. — Lamelles hexagonales (Grossmann) [279].

Alliage de cadmium et de calcium. — H. Gautier [330] a préparé l'alliage CdCa en chauffant, au rouge, dans un creuset de fer, un mélange de cadmium, de sodium et d'iodure de calcium. Cet alliage est cassant et décomposable par l'eau.

Chlorures de cadmium et de calcium — $2CdCl^2, CaCl^2 + 7H^2O$. — On le prépare en évaporant une dissolution contenant le mélange des deux sels (Von Hauer) [315]. Cristaux clinorhombiques (Grailich) [419] déliquescents et très solubles dans l'eau.

— $CdCl^2, 2CaCl^2 + 12H^2O$. — On l'obtient en refroidissant une solution concentrée des deux chlorures simples, contenant un grand excès de chlorure de calcium (Von Hauer) [315]. Gros cristaux, très déliquescents à l'air humide, légèrement efflorescents à l'air sec.

Hypophosphite de cadmium et de calcium. — On le prépare en faisant bouillir de l'oxalate de cadmium avec de l'hypophosphite de calcium (H. Rose) [331]. C'est une masse cristalline, décomposable par la chaleur.

Alliage de cadmium et de strontium CdSr. — Il a été préparé par H. Gautier [332], de la même manière que CdCa. C'est un composé cassant, décomposable par l'eau.

1855; An. Ph. Chem. Pogg. **133**-176-1868. — [327] Wallroth. Ber. Chem. Gesell. **16**-3059-1883; B. Soc. Ch. **39**-516-1883. — [328] Pahl. B. Soc. Ch. **19**-115-1873. — [329] Wiesler. Z. anorg. Chem. **28**-177-1901. — [330] H. Gautier. C. R. **134**-1054-1902. — [331] H. Rose. An. Ph. Chem. Pogg. **12**-294-1828. — [332] H. Gautier, C. R. **133**-1005-1901. — [333] Mur-

[H. GIRAN.]

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Chlorure de cadmium et de strontium $2CdCl^2, SrCl^2 + 7H^2O$. — On le prépare en évaporant la solution des deux chlorures (Von Hauer) (315). Prismes clinorhombiques, isomorphes avec le sel de calcium correspondant (Grailich) (119). $D_{240} = 2,718$ (Clarke et Knight) (80). Ces cristaux sont déliquescents à l'air humide, efflorescents à l'air sec.

Iodure de cadmium et de strontium $CdI^2, SrI^2 + 8H^2O$. — Croft (88) l'a préparé en évaporant le mélange des dissolutions. Ce sont de gros cristaux, très solubles dans l'eau, efflorescents dans l'air sec, déliquescents à l'air humide.

Hyposulfite de cadmium et de strontium $S^2O^5Cd, 2S^2O^5Sr + 10H^2O$. — On le prépare en précipitant, par l'alcool, un mélange des dissolutions concentrées des deux sels (293). Cristaux mal formés.

Alliage de cadmium et de baryum CdBa. — On le prépare comme les alliages correspondants formés par le calcium et le strontium (H. Gautier) (330). C'est un corps cassant, décomposable par l'eau.

Chlorures de cadmium et de baryum. — $2CdCl^2, BaCl^2 + 5H^2O$. — On l'obtient en évaporant une dissolution des deux sels contenant un excès de chlorure de cadmium (Von Hauer) (315). Ce sel est cristallisé en tétraèdres ou en octaèdres réguliers (Grailich) (119), peu solubles dans l'eau.

— $CdCl^2, BaCl^2 + 4H^2O$. — Pour le préparer, on évapore une dissolution contenant un même nombre de molécules des deux chlorures simples (Von Hauer) (315). Cristaux anorthiques, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau. $D = 2,952$ (Clarke et Knight) (80).

Bromure de cadmium et de baryum $CdBr^2, BaBr^2 + 4H^2O$. — Von Hauer (288) l'a préparé en évaporant, dans le vide sec, une solution des deux bromures simples. Cristaux anorthiques, isomorphes avec le chlorure double correspondant, inaltérables à l'air (Murmann et Rotter) (333).

Iodure de cadmium et de baryum $CdI^2, BaI^2 + 5H^2O$. — On le prépare en évaporant le mélange des deux dissolutions (Croft) (88). Cristaux déliquescents.

Hyposulfites de cadmium et de baryum. — $S^2O^5Cd, 2S^2O^5Ba + 8H^2O$. — Ce sel se dépose lorsqu'on abandonne, à elle-même, une dissolution renfermant une molécule de sulfate de cadmium et deux molécules d'hyposulfite de baryum (293). Prismes anorthiques, peu solubles dans l'eau.

— $S^2O^5Cd, 3S^2O^5Ba + 8H^2O$. — On précipite le mélange des deux sels par l'alcool, on redissout le précipité dans l'eau chaude et on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée. Le sel se dépose sous la forme de petites lamelles jaunâtres, peu solubles dans l'eau, cristallisées dans le système anorthique (293).

MANN et ROTTER. Sitz. Akad. Wien. **34**-187. — (334) WESELSKY. Ber. Chem. Gesell. **2**-588.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Cyanure de cadmium et de baryum $3(CAz)^2Cd, 2(CAz)^2Ba$. — C'est un sel incolore et bien cristallisé que l'on prépare en faisant passer un courant d'acide cyanhydrique dans une dissolution de chlorure de cadmium tenant en suspension du carbonate de baryum ([354]).

Thiocyanate de cadmium et de baryum $(SCAz)^2Cd, 4(SCAz)^2Ba + 10H^2O$. — Cristaux déliquescents (Grossmann) ([279]).

Alliages de cadmium et de magnésium. — L'étude de la fusibilité des mélanges, en diverses proportions, de ces deux métaux a montré à Boudouard ([335]) que la courbe, qui représente ces résultats, présente des maxima et des minima. L'auteur en déduit l'existence des 3 combinaisons définies : $CdMg$; $CdMg^4$ et $CdMg^{30}$.

Chlorures de cadmium et de magnésium. — $2CdCl^2, MgCl^2 + 12H^2O$. — On obtient ce sel en évaporant le mélange des deux chlorures simples (Von Hauer) ([315]). Gros cristaux orthorhombiques (Grailich) ([110]), déliquescents à l'air humide, efflorescents dans l'air sec.

— $CdCl^2, 2MgCl^2 + 12H^2O$. — On le prépare comme le précédent (Von Hauer) ([315]). Gros cristaux, très déliquescents.

Sulfates de cadmium et de magnésium. — $SO^4Cd, SO^4Mg + 14H^2O$. — Pour l'obtenir, on neutralise de l'acide sulfurique étendu, moitié avec du carbonate de cadmium, moitié avec du carbonate de magnésium, et l'on abandonne à l'évaporation spontanée. Ce sont des prismes quadratiques, très efflorescents (Schiff) ([336]).

— $SO^4Cd, SO^4Mg + 6H^2O$. — Ce sel se prépare comme le précédent, mais l'évaporation se fait en présence d'acide sulfurique.

H. Giran,
Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Montpellier.

1869. — ([335]) Boudouard. C. R. **134**-1431-1902 ; B. Soc. Ch. (3)-**27**-854-1902. — ([336]) Schiff. An. Chem. Pharm. Lieb. **104**-325-1857 ; **107**-64-1858.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME TROISIÈME

MÉTAUX

La Table alphabétique de tous les corps simples ou composés, cités dans le Traité de Chimie Minérale, se trouvera à la fin du tome V.

AVANT-PROPOS 1

CŒSIUM 1
Propriétés. 5
Hydrure de cœsium. 7
Fluorure de cœsium. 7
Chlorure, bromure, iodure de cœsium 8
Oxyde de cœsium. 8
Iodates de cœsium 8
Sulfate de cœsium. 9
Sulfite de cœsium 9
Cœsium-ammonium 9
Azotate de cœsium. 10
Phosphates de cœsium. 10
Composés du cœsium avec l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le bore. 11
Carbure de cœsium. 11
Carbonate de cœsium 11
Acétylure acétylénique de cœsium. 11

RUBIDIUM 15
Propriétés. 17
Hydrure de rubidium 18
Chlorure, bromure, iodure de rubidium. 19
Oxydes de rubidium. 19
Iodate de rubidium. 20
Sulfates de rubidium. 21
Séléniate, tellurate de rubidium. 21
Amidure de rubidium. 21
Rubidium ammonium 22
Azotate de rubidium 22
Phosphates de rubidium. 23
Combinaisons du cœsium avec l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le bore. 24
Carbure de rubidium. 24
Carbonate de rubidium. 25

POTASSIUM. 28
Préparation 32
Propriétés. 37
Hydrure de potassium. 41
Fluorure de potassium 44
Chlorure de potassium. 47
Bromure de potassium. 53
Iodure de potassium. 59
Protoxyde de potassium. 71
Potasse caustique. 73
Propriétés. 77
Peroxydes de potassium. 83
Hypochlorite de potassium. . . . 84
Chlorate de potassium. 86
Perchlorate de potassium. . . . 93
Hypobromite, bromate de potassium. 94
Iodates de potassium. 96
Sulfures de potassium. 103
Hyposulfite de potassium 111
Sulfites de potassium. 113
Sulfates de potassium. 115
Thionates de potassium 124
Persulfate de potassium. 126
Sélénites, séléniate de potassium. 129
Tellurites, tellurates de potassium. 131
Azotures de potassium. 132
Azotite, azotate de potassium. 134
Phosphites, phosphates de potassium. 142
Arsenites, arseniates de potassium. 148
Antimonites, antimoniates de potassium 152
Combinaisons du potassium avec le bismuth, le vanadium, le niobium, le tantale, le bore. 155
Carbure de potassium 162
Carbonates de potassium. 163
Cyanure de potassium. 171
Cyanate, sulfocyanate de potassium. 176
Silicates de potassium. 179
Titanates, zirconates, germanates, stannates de potassium 181

INDUSTRIE DES COMPOSÉS DU POTASSIUM 185

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Dépôts de stassfurth 185
Cendres des végétaux 189
Vinasse de betterave. 193
Laines en suint 194
Procédé Ortlieb-Muller 195
Potasse caustique. 196
Chlorate de potasse. 200

AMMONIUM. 203
Fluorure d'ammonium 209
Chlorure d'ammonium. 210
Iodures d'ammonium 215
Chlorate d'ammonium 217
Perchlorate d'ammonium. 218
Bromate, iodates d'ammonium. . . 218
Sulfures d'ammonium 220
Sulfites d'ammonium. 223
Sulfates d'ammonium. 224
Séléniure, sélénite, séléniate d'ammonium 227
Azotite d'ammonium. 230
Azotates d'ammonium. 231
Phosphites, phosphates d'ammonium. 235
Arséniте, arséniates d'ammonium. . 238
Antimoniates d'ammonium. 241
Vanadates d'ammonium. 243
Borates d'ammonium. 248
Carbonates d'ammonium 249
Cyanure, cyanates d'ammonium. . . 253
Fluosilicate d'ammonium. 254
Fluotitanates d'ammonium 255
Combinaisons de l'ammonium avec le zirconium, l'étain, le potassium. 257

INDUSTRIE DE L'AMMONIAQUE. . . 259
Sulfate d'ammoniaque. 264
Eaux ammoniacales. 268
Utilisation des eaux concentrées. 272

SODIUM 276
Préparation 277
Propriétés. 278
Caractères, analyse. 282
Hydrure de sodium. 284
Fluorure de sodium. 285
Chlorure de sodium. 287
Bromure de sodium. 294
Iodure de sodium. 296
Oxyde de sodium. 300
Soude caustique. 301
Bioxyde de sodium. 305
Hypochlorite de sodium. 309
Chlorate de sodium. 310
Perchlorate de sodium. 312
Bromate de sodium. 314
Iodate de sodium. 316
Periodate de sodium. 319
Sulfures de sodium. 321
Hydrosulfite de sodium. 327
Sulfites de sodium. 328
Thionates de sodium 331
Sulfates de sodium 332
Hyposulfite de sodium 342
Séléniures de sodium. 345
Sélénites, séléniates de sodium. . 346
Tellurites, tellurates de sodium. 348
Sodammonium 349
Amidure de sodium. 351
Azotite de sodium. 352
Azotate de sodium. 354
Phosphures de sodium. 359
Phosphites de sodium 360
Orthophosphates de sodium. . . 363
Pyrophosphates de sodium . . 368
Métaphosphates de sodium . . 371
Arsénites, arséniates de sodium. . 376
Antimonites, antimoniates de sodium. 382
Combinaisons du sodium avec le bismuth, le vanadium, le niobium, le tantale. 385
Borates de sodium 390
Carbure de sodium. 395
Carbonate de sodium 396
Cyanure de sodium 404
Silicates de sodium. 406
Titanates, zirconates, stannate de sodium. 408
Combinaisons du sodium avec le potassium et l'ammonium. 410

INDUSTRIE DE LA SOUDE. 416
Extraction du chlorure de sodium. 416
Fabrication du sulfate de sodium. 422
Carbonate de sodium. 428
Soude à l'ammoniaque 429
Soude et chlore électrolytique. 446

LITHIUM. 453
Préparation 455
Propriétés. 457
Hydrure de lithium. 460
Fluorure, chlorures, bromure, iodure de lithium. 461
Oxydes de lithium. 466
Chlorate de lithium 467
Iodate de lithium 468
Sulfures de lithium. 470
Sulfate de lithium. 471
Séléniure de lithium 472
Azoture de lithium. 473
Lithium ammonium. 474
Azotate de lithium. 475
Phosphates de lithium. 476
Arséniure, antimoniure, vanadates, borates de lithium. 478
Carbure de lithium. 481
Carbonate de lithium. 482
Siliciure de lithium. 487
Sels de lithium et de potassium, d'ammonium, de sodium. 488

Généralités sur les métaux alcalins 489

ACIDIMÉTRIE ET ALCALIMÉTRIE . . 494
Théorie des indicateurs. . . . 494
Emploi des indicateurs. 496
Alcalimétrie. 501
Acidimétrie 504

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

CALCIUM 508
Préparation 509
Propriétés. 511
Hydrure de calcium. 514
Fluorure de calcium 514
Chlorure de calcium 517
Bromure de calcium. 523
Iodure de calcium 525
Oxyde de calcium. 526
Chlorure de chaux. 534
Chlorate de calcium 539
Iodate de calcium 541
Sulfures de calcium. 542
Sulfite et hyposulfite de calcium. 547
Sulfates de calcium 549
Sélénites, séléniates de calcium. 557
Calcium-ammonium 558
Azotates de calcium. 559
Phosphure de calcium. 561
Phosphates de calcium. 563
Arséniure, arséniates de calcium. 572
Antimoniate, vanadates, borates de calcium 572
Carbure de calcium. 576
Carbonate de calcium. 577
Silicure, silicates de calcium. . 582
Titanate, zirconate, stannates de calcium 586
Sels de calcium et de potassium, d'ammonium, de sodium. 587
STRONTIUM. 590
Propriétés. 591
Hydrure de strontium. 593
Fluorure de strontium 594
Chlorure de strontium 595
Bromures de strontium 598
Iodure de strontium 599
Oxydes de strontium 601
Chlorates de strontium. 605
Bromate, iodate de strontium . . 606
Sulfures de strontium 608
Sulfite, *hyposulfite*, *thionates* de strontium 610
Sulfate de strontium. 611
Séléniure de strontium. 612
Azoture, azotate de strontium. . 613
Phosphure, phosphates de strontium. 615
Arséniure, arséniates de strontium. 617
Borure de strontium. 618
Carbure, carbonate de strontium. 619
Cyanure, de strontium 620
Siliciure de strontium. 620
Combinaisons du strontium avec le titane, le zirconium, l'étain, le potassium, l'ammonium, le sodium. 621
BARYUM 623
Propriétés. 625
Hydrure de baryum. 628
Fluorure de baryum. 629
Chlorures de baryum. 629
Bromures de baryum. 635
Iodures de baryum 637
Oxyde de baryum 638
Bioxyde de baryum 643
Chlorate de baryum. 649
Bromate de baryum. 650
Iodate de baryum. 651
Sulfures de baryum. 652
Sulfite, hyposulfite, thionates de baryum 656
Sulfate de baryum. 658
Séléniate de baryum 663
Tellurate de baryum 663
Azoture de baryum. 664
Azotite, azotate de baryum. . . 665
Phosphure, phosphites de baryum. 668
Phosphates de baryum. 670
Arséniure de baryum 673
Arséniates de baryum. 674
Antimoniates de baryum. 675
Borure, borates de baryum . . . 676
Carbure, carbonate de baryum. . 677
Cyanure de baryum 679
Silicate, titanate de baryum. . . 680
Combinaisons du baryum avec l'étain, le rubidium, le potassium, l'ammonium, le sodium. 682
Généralités sur les métaux alcalino-terreux 684
Radium et radioactivité. . . . 685
INDUSTRIE DU CARBURE DE CALCIUM. 690
Fours. Électrodes. 692
Matières premières. 693
Impuretés. 695
Production. Consommation. . . 700
INDUSTRIE DES PHOSPHATES . . . 702
Phosphates minéraux. 702
Os 709
Scories de déphosphoration . . 711
LES MORTIERS 712
Les mortiers aériens 712
Cuisson de la chaux 717
Le plâtre. 722
Ciments et chaux hydrauliques. 725
INDUSTRIE DU VERRE. 735
Matières premières. 739
Pots ou creusets. 743
Fours. 745
Fonte du verre 747
Bouteilles. 751
Verre à vitre 755
Verre trempé 760
Cristal. 761
Glaces. 763
Verre d'optique 766
TERRES RARES. 770
Historique. 773
Histoire du groupe cérique . . 774
Histoire du groupe yttrique. . 780
Extraction. 786
Séparations 788

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Extraction de l'oxyde de cérium. 789
Séparation du cérium et du thorium. 792
Séparation du lanthane, du praséodyme et du néodyme 796
Fractionnements divers du groupe cérique et du groupe yttrique. 800
Spectroscopie des terres rares. 806
Détermination des équivalents. 814
Classification des terres rares. 817
Propriétés chimiques des terres rares. 818

CÉRIUM 823
Chlorure de cérium. 827
Oxydes de cérium 829
Sulfure, sulfates de cérium. . . 833
Azoture, azotates de cérium. . . 836
Carbure de cérium. 838

LANTHANE 840
Oxydes de lanthane. 842
Sels de lanthane. 843

PRASÉODYME. 847

NÉODYME. 850

SAMARIUM 851

GADOLINIUM 854

YTTRIUM. 854
Sels d'yttrium. 856

ERBIUM 858

YTTERBIUM. 858

SCANDIUM 860

THORIUM. 861
Propriétés. 864
Applications, luminescence . . 866
Hydrure de thorium. 869
Chlorures, bromures, iodures de thorium. 870
Oxyde de thorium. 872
Sulfates de thorium. 878
Azotures, azotates de thorium. . 880
Carbure, carbonate, sels organiques de thorium 881
Sels de thorium et de cœsium, de rubidium, de potassium, d'ammonium, de sodium. 885

GLUCINIUM. 886
Propriétés. 889
Fluorure, chlorure, bromure, iodure de glucinium. 892
Oxyde de glucinium. 896
Sulfate, azotates, phosphates de glucinium 901
Carbure, carbonates de glucinium. 903
Sels de glucinium et de potassium, d'ammonium, de sodium. 905

MAGNÉSIUM. 906
Propriétés. 908
Caractères, analyse. 912
Fluorure, chlorure, bromure, iodure de magnésium 916
Oxyde de magnésium. 922
Chlorate, bromate, iodate de magnésium 927
Sulfure de magnésium. 929
Sulfates de magnésium 932
Azoture de magnésium. 939
Azotates de magnésium. 941
Phosphates de magnésium. 944
Arséniates, vanadates, borates de magnésium 948
Carbure, carbonates de magnésium. 953
Siliciures, silicates de magnésium. 961
Sels de magnésium et de rubidium, potassium, ammonium, sodium, calcium, strontium, baryum 965

ZINC. 986
Propriétés. 991
Caractères, analyse. 997
Fluorure, chlorures, bromures, iodures de zinc. 999
Oxydes de zinc 1005
Oxychlorure de zinc. 1009
Sulfures de zinc. 1013
Sulfates de zinc. 1018
Azotate, phosphate de zinc . . . 1022
Arséniure, arséniates de zinc. . 1027
Carbonate, silicate de zinc. . . 1029
Sels de zinc et de cœsium, de rubidium, de potassium, d'ammonium, de sodium, de calcium, de strontium, de baryum. 1031

CADMIUM. 1037
Propriétés. 1038
Caractères, analyse 1040
Chlorure, bromure, iodure de cadmium 1042
Oxydes de cadmium. 1047
Sulfures de cadmium 1051
Sulfates de cadmium 1055
Azotates de cadmium 1058
Phosphates, arséniates de cadmium. 1060
Carbonates de cadmium 1064
Sels de cadmium et de potassium, d'ammonium, de sodium, de calcium, de strontium, de baryum, de magnésium 1066

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1