

ANNALES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE TOULOUSE

ALPHONSE MAILHE

Action d'un oxyde ou d'un hydrate métallique sur les solutions des sels des autres métaux

Annales de la faculté des sciences de Toulouse 2^e série, tome 4 (1902), p. 221-297

<http://www.numdam.org/item?id=AFST_1902_2_4_221_0>

© Université Paul Sabatier, 1902, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de la faculté des sciences de Toulouse » (<http://picard.ups-tlse.fr/~annales/>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

*Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>*

ACTION D'UN OXYDE OU D'UN HYDRATE MÉTALLIQUE SUR LES SOLUTIONS DES SELS DES AUTRES MÉTAUX.

SELS BASIQUES MIXTES;

PAR M. ALPHONSE MAILHE,

Licencié ès Sciences, Pharmacien de première Classe,
Préparateur à la Faculté des Sciences de Toulouse,
Chef des Travaux à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Toulouse.

INTRODUCTION.

Le déplacement réciproque des oxydes insolubles dans les dissolutions salines a préoccupé depuis longtemps les chimistes.

Gay-Lussac (¹) a montré que les oxydes se déplacent mutuellement et que l'affinité des métaux pour l'oxygène n'entre pour rien dans le pouvoir précipitant d'un oxyde. L'affinité particulière d'un oxyde pour un acide aurait une influence limitée.

Persoz indique, en 1835, que le déplacement d'un oxyde par un oxyde est total, et qu'il y a rarement partage. Quelques années plus tard, H. Rose ayant repris la question a montré que, dans bien des cas, le phénomène pouvait ne pas se réduire à un simple déplacement. C'est ainsi qu'en opposant l'oxyde d'argent à diverses solutions métalliques il a obtenu fréquemment des oxydes mixtes.

En 1870, Landrin montre que, dans les déplacements d'oxyde à oxyde, il y a partage à équivalents exacts. Pétrieff, en 1883 (²), nie ces résultats et indique que les rapports entre les bases dissoutes ne peuvent pas être exprimés par des nombres simples.

Dans un travail dont les premiers résultats ont été communiqués au Congrès

(¹) *Annales de Chimie*, 30 nivôse an XII, t. XLIX, p. 21.

(²) *Société chimique russe*, 26 août 1883.

de l'Association française pour l'avancement des Sciences (¹), M. P. Sabatier reprit ce sujet et montra que tantôt on a un partage, tantôt un déplacement total très net.

Depuis quelques années, les idées des chimistes avaient été profondément modifiées par la connaissance plus complète des sels basiques. On savait en effet, et l'on admet encore de nos jours que, si l'on fait agir un hydrate ou un oxyde métallique sur un sel du même métal, on obtient fréquemment un sel basique; bien plus, on peut, suivant la quantité d'hydrate qui réagit, obtenir un sel plus ou moins basique. Pour de tels composés, la cristallisation permettra de définir très nettement les divers corps.

Lorsqu'on examine la liste des sels basiques déjà connus, on remarque que la plupart d'entre eux appartiennent au même type. Ainsi les sels de cuivre sont tous du type tétracuivrique (sulfate, nitrate, chlorure, etc.) ou du type tricuivrique (acétate); les sels de zinc ont dans leur molécule le groupement tétrazincique, ceux de mercure le groupement di- ou trimercurique.

En partant de ce fait, ne serait-il pas rationnel de les considérer comme des sels normaux d'un hydrate condensé, au lieu de les regarder comme résultant de la fixation d'une ou plusieurs molécules d'oxyde sur un sel neutre? M. P. Sabatier a montré en particulier que les sels basiques de cuivre doivent être considérés comme les sels normaux de l'hydrate tétracuivrique $Cu^4O^3(OH)^2$ qu'il a le premier défini, et il pense que des groupements identiques doivent exister pour les autres métaux. En opposant cet hydrate aux dissolutions des sels neutres de cuivre, il a pu obtenir à l'état cristallisé les sels basiques du type tétracuivrique (sulfate, nitrate, bromure, hyposulfate, etc.).

En partant de ces idées, M. P. Sabatier a repris l'étude du déplacement de l'hydrate de cuivre par l'oxyde d'argent (²), et il a montré qu'il n'y avait pas simple déplacement d'hydrate, ainsi que Rose l'avait indiqué, mais bien formation d'un sel basique tétracuivrique $(NO^3)^2Cu \cdot 3CuO \cdot 3H^2O$, ou d'un sel basique mixte argento-cuivrique $(NO^3)^2Ag^2 \cdot 3CuO \cdot 3H^2O$ selon les conditions de la réaction.

Généralisant le phénomène, M. Sabatier a obtenu toute la série des sels basiques mixtes argento-cuivrques à l'état cristallisé (³), en opposant l'hydrate cuivrique bleu aux solutions des sels d'argent (sulfate, chlorate, hyposulfate) ou, moins aisément, par l'action inverse de l'oxyde d'argent sur les solutions des sels de cuivre. Il a pensé que la formation de sels basiques mixtes ne serait pas bornée au cuivre et à l'argent. D'ailleurs M. André, en 1887 (⁴), avait préparé des sels analogues en

(¹) Pau, 19 septembre 1892, t. I, p. 185.

(²) *Comptes rendus*, t. CXXV, p. 175.

(³) *Comptes rendus*, t. CXXIX, p. 211.

(⁴) *Comptes rendus*, t. CVI, p. 431 et 854.

fixant directement une ou plusieurs molécules d'un oxyde sur un sel neutre. Il avait ainsi obtenu les chlorures basiques mixtes de mercure et d'un métal alcalino-terreux $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{HgO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ isolé déjà par Klinger, $\text{BaCl}_2 \cdot \text{HgO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2 \cdot \text{HgO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, un chlorure basique mixte de manganèse et de cuivre.

Sur les conseils de M. P. Sabatier, j'ai entrepris l'étude de corps semblables pour l'oxyde mercurique, pour les hydrates de cuivre et de nickel. Dans de telles recherches, le microscope est un précieux auxiliaire; il permet de s'assurer si l'on a affaire à un composé unique ou à un corps mélangé de l'oxyde amorphe primitif.

L'exposé de mes expériences comprendra trois parties :

1^o Action de l'oxyde mercurique sur les solutions aqueuses des sels métalliques.

Sels basiques mixtes du mercure et des autres métaux;

2^o Action des hydrates de cuivre sur les solutions aqueuses des sels métalliques.

Sels basiques mixtes du cuivre et des autres métaux;

3^o Action de l'hydrate de nickel sur les solutions aqueuses de quelques sels métalliques.

J'ai exécuté ce travail dans le laboratoire de M. P. Sabatier à la Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse. Que ce maître éminent daigne recevoir l'expression de ma vive reconnaissance pour les savants conseils et les encouragements qu'il n'a jamais cessé de me prodiguer.



CHAPITRE I.

ACTION DE L'OXYDE MERCURIQUE SUR LES DISSOLUTIONS AQUEUSES DES SELS MÉTALLIQUES. — SELS BASIQUES MIXTES DU MERCURE ET D'AUTRES MÉTAUX.

L'action de l'oxyde mercurique sur les solutions aqueuses des sels métalliques a été étudiée par Rose en 1859⁽¹⁾ et par M. André en 1887⁽²⁾.

Rose a annoncé que cet oxyde déplace simplement les oxydes dissous à l'état de chlorures et est sans action sur les sels oxygénés des mêmes métaux; seuls, les chlorures alcalins et alcalino-terreux ne sont pas modifiés par l'oxyde de mercure. M. André a obtenu, au contraire, des sels basiques mixtes résultant de la fixation d'une ou plusieurs molécules d'oxyde mercurique sur les chlorures alcalino-terreux.

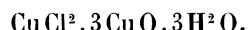
⁽¹⁾ *Poggendorf Annalen*, t. CVII, p. 278, et *Répertoire de Chimie pure*, 1859, p. 491.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. CVI, 1887, p. 431 et 854.

J'ai repris le travail de Rose en l'étendant à un plus grand nombre de sels. Je décrirai successivement l'action de l'oxyde mercurique sur les solutions des sels des métaux qui suivent : cuivre, zinc, nickel, cobalt, manganèse, cadmium, plomb et fer. J'ai, pour chacun d'eux, étudié les chlorure, bromure, nitrate et sulfate. J'indiquerai ensuite les résultats obtenus avec quelques sels de bismuth, d'aluminium et d'uranium.

I. — SELS DE CUIVRE.

1^o *Chlorure de cuivre.* — D'après Rose, le chlorure de cuivre est entièrement précipité à l'état d'oxyde par l'oxyde de mercure. En réalité, lorsqu'on oppose à une solution de chlorure cuivrique de l'oxyde jaune récemment préparé, il en précipite instantanément une poudre amorphe bleue difficile à laver. Séchée, elle présente la composition du chlorure tétracuivrique



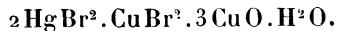
L'analyse donne pour 100 de matière :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Cu	59,0	58,6	59,4
Cl.....	16,8	16,9	16,7

L'oxyde jaune sec et l'oxyde rouge produisent à froid le même composé, après quelques heures de contact. Le mercure passe tout entier dans la dissolution et en chasse complètement tout le cuivre. Ce n'est donc pas sous forme d'oxyde, mais bien sous forme de sel basique de cuivre que l'oxyde mercurique déplace le cuivre de la solution du chlorure.

2^o *Bromure de cuivre.* — L'action est encore beaucoup plus intéressante avec le bromure.

Une petite quantité d'oxyde jaune se transforme, dans les solutions de bromure cuivrique, en une poudre verte amorphe ne contenant pas traces de mercure. C'est un bromure basique de cuivre. Ajouté en plus grande quantité, l'oxyde donne une poudre bleu vert qui, examinée au microscope, se présente en petits grains excessivement ténus. Lavée à l'eau et séchée à froid, elle a donné la composition d'un bromure basique mixte cupro-mercurique



Pour 100 parties de matière, on a

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Br.....	39,7	39,9	40,0
CuO.....	27,4	27,6	26,4
Hg.....	33,1	33,8	33,3

Le mercure a été dosé dans tous les composés qui en contiennent, à l'état de sulfure de mercure.

Si l'on examine la dissolution de bromure de cuivre après la réaction, on constate qu'elle contient une certaine quantité de mercure; si l'oxyde mercurique est en quantité suffisante, tout le cuivre est déplacé.

3^e *Azotate de cuivre.* — Rose a annoncé que l'oxyde de mercure n'exerce aucune action à froid sur les sels des acides oxygénés. Or, en opposant à froid de l'oxyde jaune sec à une solution très concentrée de nitrate de cuivre, il s'y transforme peu à peu et, au bout d'un temps assez long, en une poudre bleue. Au microscope elle apparaît formée par des lamelles quadrangulaires. C'est un nitrate basique mixte de cuivre et de mercure de formule



Analyse.

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
CuO pour 100.	17,0	16,9	16,1
Hg.....	40,52	40,4	40,7
N ² O ₆	24,1	24,2	25,2

L'analyse de l'azotate a été faite par la méthode de Dumas (dosage de l'azote nitrique) et par la méthode Henriet (¹), qui consiste à transformer l'azotate en hydroxylamine au moyen de chlorure stanneux en excès et à doser celui-ci par une solution titrée d'iode. Les résultats sont toujours trop faibles; mais, à l'aide de Tables calculées par l'auteur et qu'il est facile de construire soi-même, on peut faire la correction et obtenir alors des résultats très rigoureux. Cette méthode est très expéditive, et je l'ai toujours employée pour calculer l'azote des nitrates que j'ai analysés; ce n'est qu'exceptionnellement que je me suis servi de la méthode

(¹) HENRIET, *Dosage de l'azote* (*Comptes rendus*, t. CXXII, n° 16, 1901).

Dumas, dans le but d'établir un contrôle. Les nombres rapportés dans mes analyses sont ceux qui m'ont été fournis par l'expérience.

L'azotate mixte de cuivre et de mercure s'obtient bien plus facilement si au lieu d'oxyde sec on se sert d'oxyde jaune humide. En ajoutant une certaine quantité de cet oxyde à la solution concentrée de nitrate de cuivre, la transformation totale peut être terminée après cinq à six jours si l'agitation est souvent renouvelée. Mais on le produit immédiatement si l'on ajoute l'oxyde par petites quantités à la fois. Il est alors possible d'obtenir en très peu de temps une grande quantité de nitrate mixte.

Ce corps se présente toujours sous forme d'une belle poudre bleue décomposable immédiatement par l'eau avec mise en liberté d'oxyde de mercure; elle ne peut donc pas être lavée. Aussi faut-il la sécher très rapidement sur du papier buvard pour la priver de l'eau mère qu'elle contient. Cette facilité avec laquelle l'eau décompose ce nitrate basique mixte indique les conditions de préparation; il faut que l'eau de la dissolution ne puisse le détruire et, pour cela, qu'elle soit assez concentrée.

Les meilleures dissolutions sont celles qui proviennent de la liquéfaction du nitrate de cuivre dans son eau de cristallisation; mais ce ne sont pas là les seules; on peut, en effet, à celles-là ajouter un quart de leur volume d'eau et produire encore le nitrate mixte; au-dessous de cette dissolution les difficultés augmentent et la production du sel bleu ne se fait qu'avec une extrême lenteur.

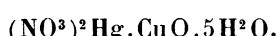
Lorsqu'on chauffe ce nitrate cupro-mercurique à l'étuve à 100°, il perd toute l'eau de cristallisation et se transforme en un composé vert.

En faisant bouillir directement l'oxyde jaune humide dans une solution contenant par litre deux molécules de nitrate de cuivre, on le voit se dissoudre peu à peu et finalement disparaître. Si on laisse refroidir la liqueur, elle abandonne un précipité bleu cristallisé en beaux prismes quadratiques décomposables encore par l'eau avec mise en liberté d'oxyde mercurique. Ce corps, séparé de la solution du nitrate et rapidement essoré entre des feuilles de papier buvard, est un nitrate mixte cupro-mercurique identique au précédent.

L'analyse fournit pour 100 parties de composé :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Hg.....	40,9	40,8	40,7
Cu O.....	17,0	16,7	16,1
N ² O ⁵	24,1	24,0	25,2

Ces nombres s'accordent avec la formule



Les liqueurs de nitrate de cuivre provenant de ces réactions contiennent du mercure.

L'oxyde rouge produit à froid et à chaud des résultats identiques.

Ainsi donc il est possible d'obtenir ce nitrate mixte et par conséquent le déplacement d'une certaine quantité de nitrate de cuivre par deux voies bien distinctes : par simple contact à froid de l'oxyde avec la solution de nitrate, ou en dissolvant à chaud cet oxyde et laissant déposer par refroidissement.

4^e *Sulfate de cuivre.* — Rose indique que le sulfate de cuivre est altéré à la longue par l'oxyde mercurique, et qu'il se forme au bout de plusieurs mois une masse insoluble jaune composée de sous-sulfate mercurique et de sous-sulfate cuivrique. J'ai maintenu de l'oxyde jaune à froid pendant plus de six mois au contact d'une solution concentrée de sulfate cuivrique ; je n'ai aperçu au bout de ce temps aucun changement appréciable ; même en faisant bouillir plus d'une heure l'oxyde dans la solution de sulfate, aucune modification n'est intervenue. Le sulfate de cuivre résiste donc parfaitement à la décomposition ; il partage d'ailleurs ce caractère avec la grande majorité des sulfates métalliques, et ceci n'a pas lieu de nous étonner si l'on se souvient que les nitrates basiques mixtes sont tous décomposables par l'eau. La difficulté que l'on éprouve à faire des solutions de sulfate très concentrées est une des causes de l'échec dans la production des sulfates basiques mixtes du mercure et des autres métaux.

II. — SELS DE ZINC.

L'action qu'exerce l'oxyde mercurique sur les sels de zinc est de tout point semblable à celle qu'ont fournie les sels de cuivre.

1^o *Chlorure de zinc.* — D'après Rose, le chlorure de zinc est précipité de sa solution par l'oxyde mercurique, à l'état d'oxyde de zinc avec formation d'oxychlorure de mercure. En ajoutant peu à peu de l'oxyde jaune à une solution concentrée et chaude de chlorure de zinc (500^g de chlorure dans 750^{cm³} d'eau), M. André a obtenu par refroidissement de la liqueur un précipité blanc amorphe renfermant très peu de mercure, et qui serait, d'après cet auteur, un oxychlorure de zinc $2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{ZnO} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ se changeant par dessiccation dans le composé $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{ZnO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

J'ai ajouté à une solution de chlorure de zinc soit de l'oxyde jaune sec, soit de l'oxyde jaune récemment précipité et encore humide. Celui-ci s'est transformé presque instantanément en une poudre blanche cristalline très ténue ; l'oxyde sec a produit de même précipitation d'une poudre blanche qui, examinée au fort

grossissement du microscope, se présente sous forme de petits hexagones. Lavée à l'eau et séchée, elle ne contient pas la moindre trace d'oxyde de mercure. C'est un oxychlorure de zinc de formule



L'analyse a fourni pour 100 parties de matière :

		Trouvé.		Calculé.
	I.	II.		
Zn	56,0	56,2		55,4
Cl.	14,7	14,65		15,1

Ce chlorure basique de zinc a déjà été trouvé par d'autres voies par Kane et André.

Il se produit instantanément à froid dans des solutions contenant 600g de chlorure de zinc pour 100 d'eau, lorsqu'on leur ajoute de l'oxyde humide. Il est alors amorphe. Mais on l'obtient encore après quelques minutes de contact et à froid dans des solutions à 20g de chlorure de zinc par litre. L'oxyde rouge lui-même le produit après quelques jours dans une solution à 50g de chlorure pour 1000.

L'action de l'oxyde jaune sec n'étant pas aussi rapide que celle de l'oxyde humide, j'ai examiné si la réaction était identique à la précédente lorsqu'on fait varier la température. L'oxyde jaune se transforme dans une solution bouillante de chlorure de zinc en une poudre noire qui ne tarde pas à blanchir et finalement disparaît dans la liqueur. Par le refroidissement, la liqueur laisse déposer une poudre blanche constituée par de petits hexagones. L'analyse montre qu'elle ne contient pas de mercure et qu'elle est constituée par un oxychlorure de zinc identique au précédent.

On trouve, en effet, pour 100 de matière :

	I.	II.
Zn	55,0	55,3
Cl.	14,8	14,75

Ces nombres correspondent bien au chlorure basique



L'oxyde rouge de mercure mis à bouillir dans les mêmes conditions produit un précipité cristallin formé d'hexagones, après être passé par les mêmes étapes que l'oxyde jaune.

2^o *Bromure de zinc.* — Les solutions de bromure de zinc présentent, vis-à-vis de l'oxyde de mercure, un parallélisme complet avec les solutions de bromure de cuivre.

Une très petite quantité d'oxyde mercurique récemment précipité donne, dans une solution de bromure de zinc, une poudre blanche qui, lavée et séchée, ne contient pas traces de mercure. C'est un bromure basique de zinc amorphe qui a pris naissance.

Mais, si l'on ajoute une quantité suffisante d'oxyde jaune, il se précipite encore une poudre blanche qui est formée de petits grains cristallins lorsqu'on a fait usage de l'oxyde humide, et au contraire de petits prismes clinorhombiques nettement différenciés si l'on a employé l'oxyde sec. L'analyse du composé ainsi obtenu a donné pour 100 parties :

	Trouvé.		Théorie pour $\text{Hg Br}^2 \cdot \text{Zn O} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.
	I.	II.	
Hg.....	36,0	36,3	35,0
Br.....	28,4	28,3	27,8
Zn O	14,0	14,0	14,2

Ces nombres peuvent s'accorder avec la formule



C'est donc un bromure basique mixte de zinc et de mercure. Il se produit très rapidement avec l'oxyde jaune humide, moins vite avec l'oxyde sec. Mais, si l'on fait bouillir l'oxyde sec dans la solution du bromure, il s'y transforme en une poudre blanche cristallisée en petites lamelles hexagonales et une partie se dissout. La liqueur filtrée laisse déposer par refroidissement un précipité cristallisé en fines aiguilles. Les deux composés ainsi obtenus sont constitués par un bromure basique mixte identique au précédent.

3^o *Azotate de zinc.* — Dans une solution très concentrée de nitrate de zinc, j'ai ajouté une certaine quantité d'oxyde jaune sec. A froid, au bout de plusieurs jours, et après des agitations renouvelées, il s'est transformé en une poudre blanche qui, au microscope, apparaît sous la forme de petites paillettes ou de fines aiguilles. Recueillie et rapidement essorée sur du papier pour la débarrasser de l'eau mère, elle présente la composition d'un nitrate basique mixte de zinc et de mercure, de formule



L'analyse a donné, pour 100 parties du composé :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Hg.....	45,4	45,0	45,3
Zn O.....	17,8	18,1	18,3
N ² O ⁶	27,1	27,0	28,1

C'est l'azotate basique de mercure $(NO^3)^2Hg \cdot HgO \cdot H_2O$, où 1^{mol} d'oxyde de mercure a été remplacée par 1^{mol} de ZnO; il peut, par conséquent, être considéré



comme le sel normal d'un oxyde mixte inconnu $\begin{array}{c} > O \\ | \\ Hg - OH \end{array}$.

Ce composé est très facilement décomposable par l'eau avec mise en liberté d'oxyde mercurique jaune; aussi, comme le nitrate mixte de cuivre et de mercure, ne peut-il être obtenu que dans des solutions de nitrate de zinc très concentrées.

L'oxyde rouge se transforme, lui aussi, plus lentement que l'oxyde jaune en une poudre blanche cristalline, décomposable par l'eau, formée par le nitrate mixte précédent.

En chauffant directement l'oxyde mercurique dans une solution de nitrate de zinc, on le voit disparaître au bout d'un certain temps. La liqueur filtrée abandonne par le refroidissement un composé cristallisé blanc formé par des cristaux quadratiques. Rapidement essorés, ils donnent à l'analyse la composition d'un nitrate basique mixte zinco-mercurique de même formule que le précédent :



Analyse.

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Hg.....	45,6	45,5	45,3
Zn O.....	18,0	18,3	18,3
N ² O ⁶	27,0	26,8	28,1

Très fréquemment on obtient aussi un composé amorphe. En faisant bouillir l'oxyde jaune dans une solution de nitrate de zinc, on le voit se transformer directement en une poudre blanche amorphe de même composition que le nitrate basique précédent. La solution chaude filtrée, additionnée d'eau froide, laisse déposer un précipité blanc floconneux, indécomposable par l'eau, et qui est encore un nitrate basique mixte. Ce n'est qu'exceptionnellement que j'ai pu obtenir un corps bien cristallisé.

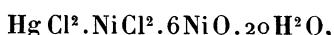
4^o *Sulfate de zinc.* — Ainsi que Rose l'avait annoncé, l'oxyde mercurique n'agit pas sur les solutions les plus concentrées de sulfate de zinc. J'ai fait bouillir pendant plusieurs heures l'oxyde jaune humide dans de telles solutions; aucun changement n'est intervenu. De même, à froid, pendant près d'un an, l'oxyde jaune n'a pas subi la moindre altération dans une solution concentrée de sulfate de zinc.

III. — SELS DE NICKEL.

1^o *Chlorure de nickel.* — D'après Rose, le chlorure de nickel est complètement précipité de sa solution par l'oxyde de mercure. En réalité, il se forme un oxychlorure mixte. L'oxyde jaune sec se transforme lentement, l'oxyde humide presque instantanément, en une poudre verte lorsqu'on le fait réagir sur une solution de chlorure de nickel. Examinée au microscope, on n'y aperçoit pas une cristallisation bien nette. Elle est, en effet, formée par de tout petits grains cristallins sans forme bien définie. Lavée à l'eau froide et séchée, elle présente la composition d'un chlorure basique mixte très complexe ne répondant à aucun des chlorures basiques connus. L'analyse donne, en effet, pour 100 parties de matière :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$\text{HgCl}_2 \cdot \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NiO} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$.
Hg.....	15,1	15,2	16,5
NiO.....	44,0	43,8	43,3
Cl.....	11,0	11,5	11,6

Ces nombres s'accordent avec la formule



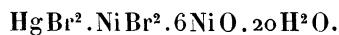
que l'on peut écrire



L'oxyde rouge de mercure bouilli avec le chlorure de nickel donne un composé vert cristallin de composition identique au précédent. Si l'on porte ce chlorure basique mixte à l'étuve à 110° pendant près de 1 heure, il perd très facilement 15^{mol} d'eau.

2^o *Bromure de nickel.* — Les solutions de bromure de nickel présentent des réactions identiques à celles du chlorure. L'oxyde jaune sec, mis à froid dans une solution de bromure de nickel, s'y transforme lentement en une poudre verte formée de grains très ténus; l'oxyde humide produit immédiatement le même

composé. C'est un corps indécomposable par l'eau, pouvant, par suite, être très facilement lavé. Il a la composition d'un bromure basique mixte de nickel et de mercure, de formule complexe



L'analyse a, en effet, donné, pour 100 parties de composé :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Hg.....	14,8	14,9	14,4
NiO.....	38,2	38,4	37,8
Br.....	22,6	22,5	23,0

3^e *Nitrate de nickel.* — L'oxyde jaune humide, mis en présence d'une solution très concentrée de nitrate de nickel, s'y transforme peu à peu en une poudre verte. L'action est très lente avec l'oxyde de mercure sec, et elle exige des mois entiers pour se produire. Le composé vert obtenu se présente sous forme de lamelles hexagonales décomposables par l'eau et qu'il est, par suite, impossible de laver. Séchées rapidement au papier, elles fournissent la composition suivante :

	Trouvé.		Calculé pour $(\text{NO}^3)^2\text{Hg} \cdot \text{NiO} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$.
	I.	II.	
Hg pour 100...	42,2	42,24	42,4
NiO.....	16,5	16,1	15,9
N ² O ⁶	25,0	25,2	26,3

Ces nombres correspondent exactement à la formule d'un nitrate basique mixte de nickel et de mercure



Ce composé ne se produit à froid que dans des solutions très concentrées de nitrate de nickel.

Si l'on fait bouillir de l'oxyde jaune dans une solution de nitrate de nickel, on le voit peu à peu se transformer en une poudre verte très bien cristallisée. Elle apparaît, en effet, au microscope, sous forme de grosses lamelles hexagonales toujours mêlées de lames octogonales très nombreuses. C'est encore un nitrate basique mixte répondant à la formule précédente.

L'action diffère donc sensiblement, dans ce cas, de celle que j'avais obtenue avec les nitrates de cuivre et de zinc. Tandis que dans ceux-ci l'oxyde mercurique

se dissolvait d'abord et le nitrate mixte se déposait par refroidissement, pour le nitrate de nickel, le nitrate mixte se forme sans dissolution préalable de l'oxyde. Il y a cependant une partie de l'oxyde qui se dissout, et dans certains cas j'ai même obtenu un léger dépôt d'une poudre verte présentant la même composition que le nitrate précédent.

4^e *Sulfate de nickel.* — Les solutions de sulfate de nickel présentent, vis-à-vis de l'oxyde de mercure, la même indifférence que celle de cuivre et de zinc. Aucune transformation n'a jamais lieu ni à froid, ni à l'ébullition.

IV. — SELS DE COBALT.

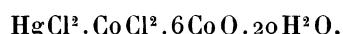
Les sels de cobalt présentent des analogies très étendues avec les sels de nickel.

1^o *Chlorure de cobalt.* — L'oxyde de mercure récemment précipité se transforme presque instantanément, dans une solution de chlorure de cobalt, en une poudre verte constituée par des grains cristallins extrêmement petits, très facile à laver. L'oxyde sec ne produit le même composé qu'avec une extrême lenteur.

L'analyse indique qu'il est formé pour 100 parties :

	Trouvé.		Calculé pour $\text{HgCl}_2 \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{CoO} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$.
	I.	II.	
Hg.....	15,7	15,9	16,5
CoO.....	44,0	43,6	43,3
Cl.....	12,0	11,9	11,6

Ces nombres correspondent à la formule

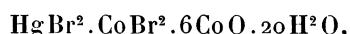


identique à celle que j'ai obtenue pour le chlorure basique mixte de nickel et de mercure.

Que l'on ajoute une petite quantité d'oxyde de mercure, ou une grande quantité, à une solution de chlorure de cobalt, c'est toujours un chlorure basique mixte qui se produit.

2^o *Bromure de cobalt.* — Dans une dissolution de bromure de cobalt, une petite quantité d'oxyde jaune humide y produit instantanément un précipité vert amorphe; une grande quantité y détermine la formation immédiate du même

composé. L'oxyde jaune sec et l'oxyde rouge le produisent de même sous forme d'une poudre cristalline très ténue où l'on peut déceler au fort grossissement de petits hexagones. De couleur vert foncé, cette poudre ressemble au chlorure mixte précédent et présente d'ailleurs une composition identique



qu'on peut écrire encore

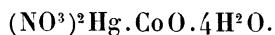


Analyse.

		Trouvé.	
	I.	II.	Calculé.
Hg.....	15,0	14,8	14,4
CoO.....	38,2	38,8	37,8
Br.....	22,4	22,7	23,0

Tout le cobalt est déplacé si la quantité d'oxyde mercurique est suffisante.

3^e *Nitrate de cobalt.* — Lorsqu'on ajoute à une solution concentrée et froide de nitrate de cobalt une certaine quantité d'oxyde de mercure, il se transforme, après plusieurs jours de contact et par des agitations répétées, en un composé de formule



Analyse.

		Trouvé.	
	I.	II.	Calculé.
Quantité pour 100 de Hg.....	41,9	41,81	42,2
» CoO... ..	16,0	16,2	15,9
» N ² O ⁵	25,0	25,0	26,3

C'est un nitrate basique mixte, se présentant sous forme d'une poudre rouge constituée par des prismes clinorhombiques, isomorphes de ceux du nitrate de nickel et de mercure; mais ils en diffèrent en ce qu'ils portent rarement des troncatures sur leurs angles. Comme ce dernier, il est décomposable par l'eau, et sa formation nécessite l'emploi de solutions de nitrate de cobalt très concentrées.

Lorsqu'on fait bouillir de l'oxyde jaune sec ou, ce qui vaut mieux, de l'oxyde humide dans une solution de nitrate de cobalt, il s'y dissout peu à peu, puis, si l'on abandonne au refroidissement la liqueur filtrée, elle laisse déposer un beau

précipité rouge formé de lamelles rhombes. L'analyse l'identifie avec le nitrate mixte précédent. Donc, qu'on fasse agir l'oxyde mercurique à froid ou à chaud, on obtient toujours le même sel basique mixte. L'examen des liqueurs montre que de l'oxyde mercurique reste toujours en dissolution, ce qui indique qu'il y a eu réellement un déplacement.

4^e *Sulfate de cobalt.* — Les réactions négatives fournies par le sulfate de nickel se retrouvent dans le cas du sulfate de cobalt. L'oxyde mercurique ne réagit jamais.

V. — SELS DE MANGANÈSE.

1^o *Chlorure de manganèse.* — Lorsqu'on ajoute de l'oxyde mercurique récemment précipité à une solution de chlorure de manganèse, on a d'abord formation d'un précipité blanc d'hydrate manganeux qui ne tarde pas à brunir par suite d'une suroxydation, faisant place à un précipité gélatinieux constitué, ainsi que Rose l'avait démontré, par un oxychlorure de mercure mélangé d'oxyde manganoso-manganique.

2^o *Nitrate de manganèse.* — Au sein d'une solution de nitrate de manganèse, l'oxyde jaune humide est remplacé à la longue par un précipité blanc cristallin qui se présente au microscope sous la forme de prismes hexagonaux. La réaction est très lente à froid, et elle nécessite, pour se produire, des solutions très concentrées. L'analyse du précipité donne pour 100 parties :

	Trouvé.		Calculé pour $(NO_3)_2Hg \cdot MnO \cdot H^2O$.
	I.	II.	
Hg.....	42,17	42,3	42,8
MnO.....	16,1	15,9	15,2
N ² O ⁶	25,1	25,3	26,5

Ces nombres correspondent au nitrate basique mixte de manganèse et de mercure



Ce nitrate est, comme tous ses congénères, décomposable par l'eau avec mise en liberté d'oxyde de mercure. Les cristaux blancs noircissent peu à peu à la surface sans que leur composition soit sensiblement modifiée.

L'oxyde rouge de mercure opposé à une solution de nitrate manganeux donne lieu à la formation du même sel basique mixte.

Si l'on traite à chaud une solution d'azotate de manganèse par de l'oxyde mercurique récemment précipité, il y a d'abord précipitation d'une poudre noire formée par du sesquioxide de manganèse mélangé à de l'oxyde mercurique; puis, si l'on continue l'action de la chaleur, l'oxyde jaune se dissout complètement. La liqueur filtrée laisse déposer par le refroidissement un précipité blanc constitué par de petites lamelles orthorhombiques décomposables par l'eau. Ce composé est séché rapidement entre des feuilles de papier et analysé; on trouve pour 100 parties :

	I.	II.
Hg.....	42,3	42,6
MnO.....	16,5	16,0
N ² O ³	25,2	25,5

Ces nombres s'accordent avec la formule du nitrate mixte trouvé plus haut :



VI. — SELS DE CADMIUM.

1^o *Chlorure de cadmium.* — Si, à une solution concentrée de chlorure de cadmium, on ajoute une petite quantité d'oxyde mercurique, il se précipite instantanément une poudre blanche amorphe, d'aspect gélatineux, très difficile à laver. Elle est constituée par un oxychlorure de cadmium de formule



L'analyse a donné pour 100 parties :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Cd	51,8	50,8	51,2
Cl.....	15,8	15,6	16,19

Mais, si l'on ajoute à une solution assez diluée un excès d'oxyde jaune humide, on obtient encore très rapidement une poudre amorphe blanche se déposant très facilement. Lavée avec soin à l'eau froide, elle a la composition d'un chlorure basique mixte de cadmium et de mercure



Analyse.

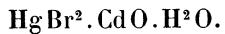
	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Hg.....	49,0	49,1	47,9
Cd.....	28,0	28,2	26,8
Cl.....	16,5	16,7	17,0

2° *Bromure de cadmium.* — L'oxyde jaune récemment précipité se transforme rapidement à froid, dans une solution de concentration moyenne de bromure de cadmium, en un précipité blanc qui se présente en longues aiguilles prismatiques, résistant aux lavages par l'eau.

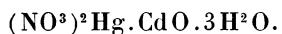
L'analyse a donné pour 100 parties du composé :

	Trouvé.		Calculé pour $\text{Hg Br}^2 \cdot \text{CdO} \cdot \text{H}^2\text{O}$.
	I.	II.	
Hg.....	38,8	38,5	38,0
Cd.....	24,9	25,0	24,3
Br.....	34,0	33,7	34,2

Ces nombres s'accordent avec la formule d'un bromure basique mixte de cadmium et de mercure, de constitution analogue au chlorure mixte trouvé plus haut



3° *Azotate de cadmium.* — A froid, et dans une solution concentrée de nitrate de cadmium, l'oxyde jaune sec se transforme, après un temps très long (plusieurs mois de contact avec agitations successives sont nécessaires pour effectuer totalement la réaction), en un composé blanc cristallisé. L'oxyde humide ajouté peu à peu à une semblable solution de nitrate s'y transforme au contraire presque instantanément dans le même composé. Il se présente en lames ou prismes clinorhombiques blancs, très facilement décomposables par l'eau avec mise en liberté d'oxyde jaune. Essorés rapidement, ils constituent un nitrate basique mixte de cadmium et de mercure, de formule



L'analyse donne, pour 100 parties du composé :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Hg.....	38,2	38,3	39,5
CdO.....	26,0	26,2	25,2
N ₂ O ₆	24,8	25,0	25,8

En faisant bouillir l'oxyde mercurique dans le nitrate de cadmium, il se dissout et, par refroidissement, il laisse déposer un précipité blanc constitué par de grosses lames hexagonales dérivées d'un prisme clinorhombique. L'analyse montre qu'il est formé par un nitrate basique mixte de cadmium et de mercure de même formule que le précédent. Il est d'ailleurs, comme lui, très facilement décomposable par l'eau.

4^o *Sulfate de cadmium.* — Les solutions de sulfate de cadmium ne font subir aucun changement à l'oxyde de mercure.

VII. — SELS DE PLOMB.

Chlorure de plomb. — D'après Rose, de l'oxyde mercurique précipite de l'oxyde de plomb des dissolutions de chlorure. En réalité, l'oxyde jaune récemment précipité disparaît peu à peu à froid dans une solution saturée de chlorure de plomb et est remplacé par une poudre blanche amorphe, qui est un chlorure basique double de plomb et de mercure de composition



L'analyse m'a fourni, pour 100 parties de matière :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Hg.....	25,8	25,4	26,4
Pb.....	52,0	52,2	53,6
Cl.....	9,8	9,9	9,4

L'azotate de plomb ne m'a fourni, dans les mêmes conditions, aucune réaction.

VIII. — SELS FERREUX.

L'action de l'oxyde mercurique sur les sels de fer est particulièrement intéressante.

1^o *Chlorure ferreux.* — Rose a montré que, si l'on traite une solution de chlorure ferreux par l'oxyde mercurique, celui-ci noircit par suite de la précipitation d'oxyde ferreux, puis redevient rouge. Lorsqu'il n'y a pas assez d'oxyde mercurique pour former l'oxychlorure insoluble, la solution renferme du bichlorure, et le résidu insoluble serait formé de chlorure mercureux et d'un oxychlorure de fer.

J'ai repris l'étude du phénomène étudié par Rose; les résultats obtenus ont été différents, suivant les conditions de la réaction.

A une solution de chlorure ferreux, préparée soigneusement à l'abri de l'air, j'ai ajouté à la fois une assez grande quantité d'oxyde mercurique récemment précipité. Il s'est formé immédiatement une poudre noire qui, presque instantanément, prend une couleur jaune brun. Cette poudre, lavée et séchée, paraît homogène. En réalité, elle est constituée par un mélange de chlorure mercureux (60 pour 100) et d'oxychlorure ferrique très basique. L'eau à l'ébullition ne la décompose pas, mais l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique en séparent à chaud une poudre blanche constituée par du chlorure mercureux, et la solution d'oxychlorure ferrique dans l'acide nitrique montre qu'elle contient 3,5 parties de chlore pour 16,5 parties de fer.

Mais si, au lieu d'ajouter brusquement une quantité d'oxyde de mercure à la solution de chlorure ferreux, on l'ajoute peu à peu, en se plaçant toujours à l'abri de l'air, cet oxyde devient d'abord noir, puis jaune brun et finalement blanc. La poudre blanche amorphe est insoluble dans l'acide azotique à froid. Elle est uniquement constituée par du chlorure mercureux. On peut ainsi obtenir des quantités assez grandes de chlorure mercureux en continuant l'addition de l'oxyde jaune humide dans la solution de chlorure ferreux. Celle-ci se charge en même temps de chlorure ferrique.

2^o *Sulfate ferreux.* — Dans une solution de sulfate ferreux, l'oxyde mercurique récemment précipité se change instantanément en une poudre noire, en même temps qu'il y a précipitation du fer sous forme de sulfate ferrique basique. Mais, si le contact est assez prolongé, la poudre noire disparaît et laisse la place à une poudre jaune amorphe où l'œil aperçoit très nettement des globules de mercure métallique, et qui, par conséquent, peut être considérée comme un mélange de sulfate mercureux, de mercure et d'un sulfate basique de fer de formule

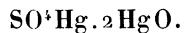


La liqueur provenant de la réaction de l'oxyde mercurique sur le sulfate ferreux a une coloration rouge; elle ne contient pas de mercure.

IX. — SELS FERRIQUES.

1^o *Chlorure ferrique.* — Rose pensait que le fer du chlorure ferrique est complètement précipité à l'état de peroxyde avec formation d'oxychlorure de mercure. En réalité, lorsqu'on ajoute de l'oxyde mercurique à une solution de perchlorure de fer, il se dissout jusqu'à refus, puis en précipite un composé rouge gélatineux qui n'est autre que l'hydrate ferrique. Tout l'oxyde de mercure reste dissous.

2^o *Sulfate ferrique.* — Dans une solution de sulfate ferrique, l'oxyde mercurique se transforme instantanément en une poudre amorphe de couleur jaune-citron très dense et se déposant, par suite, très facilement. L'analyse montre qu'elle est constituée par le turbith minéral



Pour 100 parties du composé, on a :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
HgO	88,5	88,3	89,0
SO ³	10,6	11,0	10,9

3^o *Azotate ferrique.* — L'azotate ferrique présente une réaction identique à celle du sulfate. L'oxyde jaune humide, après s'être dissous jusqu'à refus dans une solution d'azotate ferrique, se précipite sous forme d'une poudre cristalline apparaissant au microscope, sous l'aspect de tables hexagonales irrégulières appartenant au système monoclinique. Ces tables séchées ne peuvent être complètement privées de leur eau mère, qui leur communique une teinte jaune due au sel ferrique entraîné (la proportion de fer ainsi fixé est de 4 pour 100). Ces cristaux présentent la composition d'un azotate basique de mercure déjà connu,



Sur 100 parties de matière, l'analyse donne :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Hg.....	71,9	72,0	71,7
N ₂ O ₆	21,3	21,4	22,2

X. — SELS DIVERS.

J'examinerai, dans ce paragraphe, l'action qu'exerce l'oxyde de mercure sur quelques sels particuliers.

1^o *Chlorure de bismuth.* — Dans une solution de chlorure de bismuth, l'oxyde mercurique se dissout immédiatement et en précipite une poudre blanche qui est un oxychlorure de bismuth, BiOCl .

2^o *Nitrate de bismuth.* — L'oxyde jaune humide se dissout encore de suite dans une solution de nitrate de bismuth, puis en précipite une poudre blanche constituée par des lamelles cristallines soyeuses. Lavées à l'eau et séchées, elles correspondent au sous-nitrate de bismuth à une molécule d'eau



Pour 100 parties, j'ai trouvé : Bi^2O^3 , 76 et 76,1 ; le calcul exige 76,3.

Tout l'oxyde mercurique passe dans la dissolution.

3^o *Nitrate d'aluminium.* — A froid, dans les solutions concentrées de nitrate d'alumine, l'oxyde mercurique n'éprouve aucun changement; mais en le faisant bouillir dans la solution il se dissout lentement. La liqueur filtrée laisse déposer, par le refroidissement, une poudre blanche, légèrement jaunâtre, formée par des prismes clinorhombiques et de grosses lames hexagonales dérivant par clivage des premiers.

L'analyse du composé a donné, pour 100 parties :

		Trouvé.		
		I.	II.	Calculé.
$(\text{NO}^3)^2$	21,0	20,9		22,2
Hg.....	71,2	71,4		71,7

Ces nombres correspondent à la formule



C'est donc un nitrate basique de mercure identique à celui que j'ai précédemment obtenu avec les solutions d'azotate ferrique.

4^o *Nitrate d'uranium.* — Lorsqu'on ajoute de l'oxyde mercurique à une solution assez concentrée de nitrate d'urane, il se dissout jusqu'à refus, puis se

précipite sous forme d'une poudre amorphe jaune qui, lavée à l'eau et séchée, présente encore la composition du nitrate basique de mercure précédent. Ce composé est toujours souillé par des traces d'uranium.

On voit que ce nitrate basique de mercure a une grande tendance à se former dans les solutions qui sont surtout très acides.

COMPARAISON DES DIVERS RÉSULTATS OBTENUS AVEC L'OXYDE MERCURIQUE.

En résumé, l'oxyde mercurique opposé aux solutions des sels métalliques ne se borne pas, comme Rose l'avait indiqué, à déplacer simplement l'oxyde des solutions des chlorures.

J'ai trouvé, en effet, qu'il agissait aussi sur les solutions concentrées des azotates.

La réaction est très rapide avec les chlorures et les bromures, surtout lorsque l'on opère avec l'oxyde jaune récemment précipité. Elle est au contraire d'une extrême lenteur avec les azotates, et elle exige pour se produire des solutions très concentrées.

Lorsque l'on fait agir l'oxyde mercurique à chaud sur les solutions des azotates, il commence toujours par se dissoudre, puis la liqueur abandonne par refroidissement un sel basique.

Dans aucun cas on n'obtient ce que Rose avait indiqué, savoir un simple déplacement d'oxyde métallique. Il y a toujours formation d'un sel basique simple ou d'un sel basique mixte.

Les sels basiques simples que j'ai obtenus étaient tous connus. Les sels basiques mixtes, que j'ai obtenus pour la première fois, dérivent, pour les azotates, d'un nitrate basique de mercure



par le remplacement de 1^{mol} d'oxyde de mercure par 1^{mol} d'oxyde métallique.

Les chlorures et les bromures basiques mixtes ne correspondent généralement pas à des sels basiques simples connus.

Quelle que soit la dissolution, on trouve toujours que tout ou partie du mercure est passé en solution.



CHAPITRE II.

ACTION DES HYDRATES DE CUIVRE SUR LES DISSOLUTIONS AQUEUSES DES SELS MÉTALLIQUES. — SELS BASIQUES MIXTES DU CUIVRE ET D'AUTRES MÉTAUX.

Dans ce travail, j'ai employé deux hydrates de cuivre très bien définis : 1^o l'hydrate tétracuivrique brun, obtenu à partir de l'hydrate bleu par déshydration à 100°, de formule Cu⁴O³(OH)², dont la composition a été établie par M. P. Sabatier (¹); 2^o l'hydrate bleu de Péligot, de formule Cu(OH)², préparé d'après les indications données par cet auteur. Exceptionnellement, j'ai fait usage de l'oxyde de cuivre noir CuO.

Je décrirai successivement l'action exercée par ces hydrates sur les solutions des sels (chlorures, bromures, nitrates et sulfates) des métaux suivants : zinc, nickel, cobalt, manganèse, cadmium, mercure, plomb. J'indiquerai ensuite les résultats obtenus avec quelques autres sels.

Dans une Note publiée récemment (²), et pendant que je faisais ce travail, M. Recoura a étudié l'action de l'hydrate de cuivre sur les solutions des sulfates métalliques. Il a obtenu dans chaque cas, et suivant les conditions de température où il a opéré, des combinaisons amorphes constituées par des sels basiques mixtes de cuivre et d'autres métaux. Ces composés auraient une composition bien différente suivant qu'ils ont été produits à froid ou à l'ébullition. Les résultats auxquels m'a conduit l'étude du même phénomène sont complètement différents de ceux obtenus par M. Recoura.

I. — SELS DE ZINC.

1^o *Chlorure de zinc.* — M. André a déjà étudié en 1887 (³) l'action exercée par l'oxyde de cuivre sur le chlorure de zinc. Au contact d'une solution bouillante de chlorure de zinc, l'oxyde de cuivre récemment précipité et encore humide se transforme rapidement en une poudre verte qui, bouillie dans la dissolution pendant quelques heures, a présenté la composition d'un chlorure basique mixte très complexe auquel il a assigné la formule (Zn Cl².Zn O.₂Cu O)(Zn Cl².3 CuO.6 H₂O).

Par l'emploi de l'hydrate tétracuivrique, j'ai obtenu un résultat sensiblement

(¹) *Comptes rendus*, t. GXXV, 1897, p. 101 et 301.

(²) *Comptes rendus*, t. CXXXII, 1901, p. 1414.

(³) *Comptes rendus*, t. CVI, 1887, p. 854.

différent. En ajoutant à une solution froide et peu concentrée de chlorure de zinc une certaine quantité d'hydrate brun encore humide, j'ai obtenu, après 3 à 4 jours de contact et après quelques agitations, une poudre bleu vert constituée par de petits hexagones ou de petites lamelles rhombes microscopiques. Cette poudre bleu vert se produit avec une extrême lenteur si, au lieu d'hydrate humide, on emploie l'hydrate sec.

L'analyse de ce composé a donné pour 100 de matière :

	Trové.		Théorie pour $\text{Zn Cl}^2 \cdot 3 \text{Cu O} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.
	I.	II.	
Cu O.....	52,8	52,9	53,3
Zn.....	15,0	15,0	14,6
Cl.....	16,5	16,3	15,9

Ces nombres s'accordent suffisamment avec la formule



On a donc affaire à un chlorure basique mixte de cuivre et de zinc répondant au chlorure tétracuivrique $\text{Cu Cl}^2 \cdot 3 \text{Cu O} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ par le remplacement d'un atome de cuivre par un atome de zinc, ou au chlorure tétrazincique $\text{Zn Cl}^2 \cdot 3 \text{Zn O} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ par le remplacement de 3^{mol} d'oxyde de zinc par 3^{mol} d'oxyde de cuivre.

En ajoutant l'hydrate brun à une solution chaude de chlorure de zinc, ce même sel basique mixte s'obtient après quelques minutes de contact et il se produit toujours, quelle que soit la concentration de la solution.

Si l'on examine la dissolution de chlorure de zinc après la réaction, on constate qu'elle contient du cuivre. Il résulte de ce fait qu'il y a eu déplacement d'une partie de chlorure de zinc par une certaine quantité d'oxyde de cuivre.

L'hydrate bleu de Péligot bouilli avec une solution de chlorure de zinc déplace en partie l'oxyde de zinc et passe dans la dissolution. La poudre amorphe bleu pâle résultant de ce déplacement ne peut pas être considérée comme un corps bien défini.

2^o *Bromure de zinc.* — L'action de l'hydrate tétracuivrique sur le bromure de zinc est de tout point parallèle à celle du chlorure. Après quelques jours de contact et à froid, l'hydrate brun s'est transformé en une poudre verte. Examinée au microscope, elle apparaît formée par des lamelles hexagonales allongées se groupant en étoiles à six branches.

J'ai obtenu très rapidement ces mêmes étoiles en faisant bouillir directement l'hydrate tétracuivrique dans une solution quelconque de bromure de zinc. Lavées

à l'eau froide et séchées, elles présentent la composition d'un bromure basique mixte de cuivre et de zinc de formule



L'analyse a donné pour 100 de matière :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Cu O.....	45,0	44,6	44,3
Zn.....	12,0	12,2	12,2
Br.....	29,7	29,6	29,9

L'hydrate de Péligot opposé à froid ou à chaud à une solution de bromure de zinc m'a fourni un composé amorphe sans intérêt. Il y a néanmoins déplacement de bromure de zinc et dissolution d'oxyde de cuivre.

L'oxyde de cuivre noir, mis à bouillir pendant plusieurs heures dans une solution de bromure de zinc, m'a donné un précipité vert cristallin constitué par de fines lamelles. C'est un composé bien défini répondant au bromure basique mixte de cuivre et zinc, mais contenant 2^{mol} d'eau de moins. Le corps, bien lavé à l'eau pour le débarrasser des parcelles d'oxyde noir non transformées, a donné à l'analyse :

	Trouvé.		Théorie pour $\text{Zn Br}^2 \cdot 3 \text{Cu O} \cdot 2 \text{H}^2\text{O}$.
	I.	II.	
Quantité de Cu O pour 100.	47,0	47,2	47,6
Quantité de Zn pour 100...	13,0	12,7	13,0
Quantité de Br pour 100...	33,0	32,8	32,1

nombres vérifiant la formule



Les deux bromures mixtes répondent, à la quantité d'eau près, au bromure tétra-cuivrique $\text{Cu Br}^2 \cdot 3 \text{Cu O} \cdot 3 \text{H}^2\text{O}$.

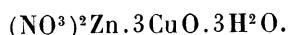
3^e *Azotate de zinc.* — J'ai ajouté à froid de l'hydrate brun humide à une dissolution de zinc de concentration moyenne. Après plusieurs jours de contact, il a été transformé en une poudre verte cristalline formée de lamelles hexagonales; la solution contenait du cuivre.

En faisant varier la concentration des dissolutions, la quantité d'hydrate brun réagissant et la température de la réaction, le résultat a été toujours identique.

J'ai obtenu dans tous les cas, dans des dissolutions contenant des quantités de nitrate de zinc comprises entre 2^{mol} et $\frac{1}{6}$ de molécule par litre, la même poudre verte. L'analyse des divers échantillons recueillis dans ces solutions m'a donné pour 100 parties de matière :

	Trouvé.			Théorie pour $(\text{NO}^3)^2\text{Zn} \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
	I.	II.	III.	
Cu O.....	49,0	49,1	49,3	49,3
Zn O	17,0	16,7	16,9	16,8
N ² O ⁵	21,0	20,9	21,0	22,5

Ces nombres s'accordent complètement avec la formule



C'est donc à un nitrate basique mixte de zinc et de cuivre que l'on a affaire. Il répond au nitrate tétracuivrique $(\text{NO}^3)^2\text{Cu} \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, avec lequel il présente un isomorphisme complet. Il se présente, en effet, en lamelles clinorhombiques dans lesquelles l'angle des faces m est de $83^\circ 30'$, toujours mélangées à d'autres lamelles hexagonales dérivant des premières par des troncatures sur a . On les voit souvent se grouper en étoiles; cette particularité n'est pas propre au nitrate mixte de zinc et de cuivre; elle est générale et appartient à presque tous les corps similaires obtenus avec les autres nitrates métalliques. L'examen de ces cristaux et de la grande majorité de ceux qui seront décrits ultérieurement est dû à mon collègue et ami P. Dop, agrégé préparateur. Je suis heureux de lui adresser ici tous mes remerciements.

Si l'on examine les solutions de nitrate de zinc où s'est produite la réaction, on constate qu'elles contiennent toutes du cuivre, et cette quantité dissoute est d'autant plus grande que la dissolution de nitrate est plus concentrée. Il résulte néanmoins, des divers dosages que j'ai effectués, que cette quantité n'augmente pas indéfiniment avec les transformations répétées d'hydrate tétracuivrique en nitrate basique. Il semble qu'il y ait une limite assez difficile à préciser.

L'hydrate bleu de Péligot a donné, avec une dissolution de nitrate de zinc soit à froid, soit à l'ébullition, un précipité amorphe de couleur bleu pâle. L'analyse montre qu'il est formé par du nitrate de zinc mélangé sans doute à de l'hydrate bleu non encore transformé; il est peu intéressant. La présence du cuivre dans la dissolution montre qu'il y a réellement déplacement de nitrate de zinc par l'oxyde de cuivre.

4^e *Sulfate de zinc.* — D'après M. Recoura (¹), de l'hydrate de cuivre mis en

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXXII, 1901, p. 1414.

contact avec une solution de sulfate de zinc et chauffé jusqu'à 70° donne une poudre vert bleuâtre pâle. Après quelques minutes d'ébullition, la liqueur n'a pas présenté de traces de cuivre; mais une certaine quantité de sulfate de zinc a été enlevée à la solution par l'hydrate de cuivre, et cette quantité n'a plus varié, quelle que fût la durée de l'ébullition. Le composé vert bleuâtre amorphe obtenu a la composition du sulfate basique mixte $\text{SO}_4^{\text{2-}}\text{Zn} \cdot 3\text{CuO} + \text{aq}$. A la température ordinaire, après plusieurs heures, quelquefois après plusieurs jours de contact avec agitation continue, M. Recoura a obtenu le composé



sous forme d'une poudre amorphe bleu pâle.

Les résultats auxquels je suis arrivé par l'emploi de l'hydrate tétracuivrique sont complètement différents. Ayant placé à froid une petite quantité de cet hydrate dans une solution moyenement concentrée de sulfate de zinc (environ $\frac{1}{2}$ molécule de sulfate au litre), j'ai obtenu, après 7 à 8 jours de contact, une poudre bleue qui, sous le microscope, apparut constituée par de petits hexagones. L'examen de la liqueur y décela la présence du cuivre.

A cette solution ainsi modifiée par cette première réaction j'ai ajouté une nouvelle quantité d'hydrate tétracuivrique humide; au bout de plusieurs jours et à froid, il s'est transformé en une poudre verte formée par des lamelles quadrangulaires. Lavées à l'eau froide et séchées, elles ont présenté la composition d'un sulfate basique mixte de zinc et de cuivre, de formule



L'analyse a, en effet, donné, pour 100 parties du composé :

Trouvé.		Calculé.
I.	II.	
CuO	30,4	30,7
ZnO.....	20,8	20,9
SO ₄ ²⁻	20,8	20,6

A la liqueur provenant de cette deuxième réaction j'ai ajouté une troisième fois, puis une quatrième, puis une cinquième, une nouvelle quantité d'hydrate brun humide. Dans tous les cas, j'ai obtenu le même composé vert cristallisé en lamelles quadrangulaires et répondant au même sulfate basique mixte.

Des phénomènes de tous points parallèles se sont produits en plaçant le mélange dans un bain-marie de 70°; dans ce cas, la réaction a été beaucoup plus rapide, et il a suffi de quelques heures pour la totaliser.

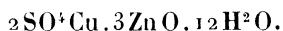
Il résulte de cette expérience que deux composés de cristallisation, de couleur et de composition différentes (la suite de ce travail vérifiera cette dernière assertion), prennent naissance suivant que l'on fait réagir l'hydrate sur une solution de sulfate de zinc pure ou sur une solution modifiée par la présence de cuivre.

Pourquoi ces deux étapes? La présence de cuivre serait-elle donc nécessaire pour produire le sulfate pentamétallique $2\text{SO}_4^{\text{2-}}\text{Zn}\cdot 3\text{CuO}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, ou bien la concentration de la solution intervient-elle pour modifier la réaction?

Envisageant cette dernière hypothèse, j'ai étudié la marche du phénomène produit par l'hydrate tétracuivrique sur des dissolutions de concentration très variables, comprises entre 3^{mol} et moins de $\frac{1}{30}$ de molécule de sulfate de zinc par litre. Les unes, les plus concentrées, ont été étudiées à froid et à une température de 80° à 90° ; les autres, de concentration inférieure à $\frac{1}{3}$ de molécule par litre, ont été étudiées à chaud vers 80° à 90° .

Disons de suite que les résultats obtenus à froid et à chaud, pour les premières solutions, sont complètement parallèles, et, par suite, afin d'accélérer le phénomène, toutes les réactions peuvent être produites à chaud. Je me suis servi, à cet effet, d'un bain-marie chauffé à une température de 80° à 90° et dans lequel je plongeais les flacons où devait se faire la réaction. Je décrirai successivement les phénomènes que j'ai observés pour chaque solution.

Solution (1) à 3^{mol} de sulfate de zinc par litre. — A 100^{cm^3} d'une solution contenant 3^{mol} de sulfate par litre j'ai ajouté une quantité d'hydrate brun humide correspondant à environ $0^{\text{g}},50$ de CuO . Après digestion dans un bain-marie à 50° pendant 8 à 10 minutes, cet hydrate s'est transformé en une poudre verte formée de prismes allongés appartenant au système quadratique et à biréfringence faible. L'analyse de ce corps m'a montré qu'il était constitué par un sulfate basique mixte de zinc et de cuivre, de formule

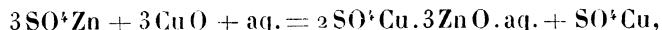


L'analyse a donné, pour 100 parties de matière :

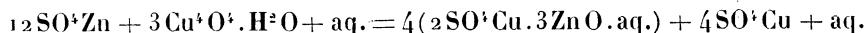
	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
CuO	21,0	20,8	20,4
ZnO	30,6	31,0	31,2
$\text{SO}_4^{\text{2-}}$	21,0	20,8	20,6

Une portion de la solution a été analysée; cette analyse a montré que les 100^{cm^3} de sulfate de zinc ont dissous $0^{\text{g}},16$ d'oxyde de cuivre.

Dans cette première étape, l'hydrate brun a donc déplacé une partie du sulfate de zinc à raison de 3^{mol} d'oxyde de zinc pour 1^{mol} de CuO . La réaction peut, dès lors, être exprimée par l'équation suivante :



ou bien encore



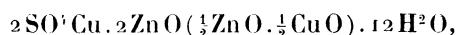
Elle exprime, ce qui est conforme à l'analyse, que $\frac{4}{3}$ de la quantité d'oxyde de cuivre est passé dans la dissolution.

Si, maintenant, on ajoute à la solution de sulfate de zinc, modifiée par la présence de cuivre, une nouvelle quantité d'hydrate brun humide, le résultat change. On obtient encore un composé vert formé de prismes quadratiques où l'analyse révèle une moins grande quantité d'oxyde de zinc et plus d'oxyde de cuivre que dans le sulfate $2\text{SO}^4\text{Cu} \cdot 3\text{ZnO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

L'analyse de deux échantillons a donné, pour 100 parties du composé :

	I.	II.
CuO	25,5	25,3
ZnO	25,2	25,0
SO^4	21,0	21,0

Si l'on fait la somme des deux oxydes CuO et ZnO ($25,5 + 25,2 = 50,7$), nous la trouvons sensiblement égale à ($21,0 + 30,6 = 51,6$), c'est-à-dire à la somme des oxydes du sulfate à 3^{mol} d'oxyde de zinc. Le composé correspondant à cette analyse pourrait être représenté par la formule



dérivant du sulfate $2\text{SO}^4\text{Cu} \cdot 3\text{ZnO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ par remplacement de $\frac{1}{2}$ molécule de ZnO par $\frac{1}{2}$ molécule de CuO .

Si l'on analyse une portion de la solution de sulfate de zinc, on constate que la quantité de cuivre dissoute y est plus grande qu'après la première réaction ; elle a été, en effet, de 0 $^{\circ},20$ dans un cas, de 0 $^{\circ},25$ dans un deuxième, le tout rapporté à 100 $^{\text{cm}}^3$ de solution ; l'hydrate tétracuivrique ajouté avait été sensiblement de 1 $^{\circ}$ de CuO . A cette solution j'ai ajouté une troisième fois, puis une quatrième, de nouvelles quantités variables d'hydrate brun. Le sel basique mixte formé dans chaque cas était isomorphe des précédents, mais non identique. L'analyse y révélait des quantités d'oxyde de cuivre toujours croissantes et des quantités d'oxyde de zinc décroissantes.

Finalement, après un nombre de réactions variables, j'obtenais une combinaison de composition toujours constante répondant au sulfate mixte



L'analyse a montré que, pour 100 de matière, on avait toujours :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
CuO	30,0	30,8	30,7
ZnO.....	20,2	20,6	20,9
SO ³	20,6	20,5	20,6

L'addition d'hydrate brun humide avait, dans ces diverses réactions, modifié légèrement la composition de la solution. A la fin, quand ce sulfate à 3 CuO s'est produit, l'analyse m'a montré que la quantité de sulfate de zinc par litre n'était plus que de 750^g, 4, soit un peu plus de 2^{mol}.

Solution (2) à 2^{mol} de sulfate de zinc au litre. — J'ai ajouté, à 100^{cm³} d'une telle solution, une quantité d'hydrate brun correspondant approximativement à 1^g de CuO. Le mélange a été mis au bain-marie à 80°; il s'est produit, au bout de 10 minutes, une poudre verte formée de prismes du système quadratique; cette poudre, lavée à l'eau froide et séchée, a présenté la composition du sulfate basique mixte déjà trouvé plus haut



L'analyse a donné, pour 100 parties de matière :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
CuO	20,2	20,4	20,4
ZnO.....	30,8	30,9	31,2
SO ³	20,0	20,2	20,6

La quantité de cuivre dissoute par les 100^{cm³} de solution a été de 0^g, 25 de CuO. A cette liqueur de nouvelles additions d'hydrate tétracuivrique ont donné des combinaisons isomorphes de la précédente, où la somme des deux oxydes reste constante et égale à des nombres variant entre 50 et 51 pour 100. L'analyse du

composé obtenu après la deuxième addition d'hydrate brun m'a donné, pour 100 de matière :

	I.	II.
Cu O	25,5	25,3
Zn O	25,0	24,2
SO ³	21,6	21,2

Après la troisième addition d'une quantité quelconque d'hydrate brun :

	I.	II.
Cu O	27,0	27,0
Zn O	23,0	23,2
SO ³	21,6	21,5

Enfin, après une quatrième addition d'hydrate brun, j'ai obtenu le sulfate basique mixte



En ce moment, l'analyse de la liqueur m'a montré qu'elle contenait encore 1^{mol}, 5 de sulfate par litre.

Si, au lieu d'ajouter à des solutions de concentration supérieure à 1^{mol} de sulfate au litre une très petite quantité d'hydrate brun, on en fait réagir à la fois un grand excès (soit 3% de CuO dans 100^{cm³}), on obtient encore des lames quadratiques. Leur analyse donne, pour 100 parties de composé :

	I.	II.
Cu O	26,3	26,1
Zn O	24,4	25,0
SO ³	21,3	21,0

La somme des oxydes CuO + ZnO est encore égale à 50,7 et 51,1. On a affaire, dans ce cas, à un mélange de composés isomorphes identique à ceux que fournissaient des additions successives, et en petite quantité, d'hydrate brun.

Solution (3) à 1^{mol} de sulfate de zinc au litre. — A deux échantillons de 100^{cm³} d'une telle solution et à 100^{cm³} d'une autre solution de concentration un peu inférieure j'ai ajouté une quantité d'hydrate brun correspondant à environ 0,30 de CuO. Après 10 à 15 minutes de contact à 80° j'ai obtenu, dans les trois cas, une poudre bleue amorphe. Lavée à l'eau froide et séchée, elle a donné à l'analyse la composition suivante :

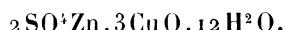
	I.	II.	III.
Quantité pour 100 de CuO ...	34,0	33,8	33,0
» ZnO ...	17,8	17,1	17,3
» SO ₄ ...	18,1	18,0	17,5

nombres qui correspondent approximativement à un composé de formule



Sur 0^g,30 de CuO mis à réagir 0^g,08 est entré en dissolution dans deux cas, et 0^g,10 dans l'autre. Les quantités d'oxyde de zinc mises en liberté sous forme de sulfate ont été de 0^g,099 dans une solution, de 0^g,110 dans une autre.

A ces solutions ainsi modifiées par la présence d'une petite quantité de cuivre une nouvelle addition d'une petite quantité d'hydrate brun humide m'a donné, après 15 à 20 minutes de contact à 30°, une poudre verte formée de lamelles quadrangulaires répondant au sulfate basique mixte de formule



L'analyse a donné pour 100 parties de composé :

	I.	II.
CuO	31,2	31,0
ZnO	20,1	20,1
SO ₄	20,0	19,83

De nouvelles additions d'hydrate tétracuivrique m'ont, avec ces solutions, conduit au même résultat. Après plusieurs réactions, j'ai calculé la quantité d'oxyde de cuivre dissoute; deux analyses m'ont fourni les nombres 0^g,091 et 0^g,097 pour l'une des solutions, les nombres 0^g,103 et 0^g,11 pour une autre, c'est-à-dire une quantité approximativement égale à celle qui avait été dissoute après la première addition des 0^g,30 d'hydrate brun. Il résulte de là que la quantité d'oxyde de cuivre que peut dissoudre la solution de sulfate de zinc paraît limitée.

Un phénomène identique à celui que je viens de décrire se produit d'une façon régulière si, au lieu d'opérer à chaud, on effectue la réaction à froid. La vitesse de la transformation est simplement diminuée. Dans deux échantillons d'une solution de sulfate de zinc à une molécule au litre, une petite quantité d'hydrate brun s'est transformée au bout de 4 à 5 jours en un précipité bleu qui se présente sous forme de très petits globules cristallins et qui donne à l'analyse la composition suivante :

	Trouvé.	
	I.	II.
Quantité pour 100 de CuO.....	35,0	34,22
» ZnO.....	18,6	17,9
» SO ₃	17	16,7

Ces nombres répondent approximativement au composé



c'est-à-dire au composé obtenu à chaud dans les mêmes conditions. Mais tandis que précédemment il constituait une poudre amorphe, dans le cas actuel, la réaction ayant été beaucoup plus lente, j'ai pu l'obtenir à l'état cristallisé.

La liqueur provenant de cette première transformation contient du cuivre. L'addition de nouvelles quantités d'hydrate brun y produit, après plusieurs jours de contact, une poudre verte constituée par des prismes quadratiques de formule



Analyse.

	Trouvé.	
	I.	II.
CuO.....	31	30,8
ZnO.....	20,3	19,9
SO ₃	20,7	20,4

A partir de ce moment, on obtient toujours ce même composé à froid quand on fait agir de nouvelles quantités d'hydrate brun..

Les phénomènes ne sont pas tout à fait identiques si l'on fait varier la quantité d'hydrate de cuivre du début. En ajoutant à 100^{cm³ d'une solution de sulfate de zinc, contenant une molécule au litre, une quantité d'hydrate tétracuivrique humide correspondant à environ 2^g de CuO, j'ai obtenu, après quelques minutes de contact à 80°, un précipité vert constitué par des prismes quadratiques isomorphes des sels obtenus précédemment. L'analyse de ce composé a donné pour 100 parties de matière :}

	I.	II.
CuO.....	28,0	27,6
ZnO.....	22,5	23,0
SO ₃	21,3	21,7

En faisant la somme des quantités d'oxyde qu'il renferme (CuO + ZnO) on la

trouve égale à 50,5 et 50,6. Nous avons affaire, sans doute, dans ce cas à un mélange de corps isomorphes, identique à ceux que m'avaient fournis les solutions 1 et 2.

Après cette réaction, une addition nouvelle d'une quantité d'hydrate brun détermine la formation du composé $2\text{SO}^4\text{Zn} \cdot 3\text{CuO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Il résulte de ces expériences que la production normale du composé pentamétallique $2\text{SO}^4\text{Zn} \cdot 3\text{CuO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ exigerait la présence d'un peu de cuivre dans la dissolution. S'il en est ainsi, on doit pouvoir obtenir du premier coup ce sulfate basique en ajoutant de l'hydrate brun à une solution de sulfate de zinc à une molécule contenant un peu de sulfate de cuivre. L'expérience a vérifié mes prévisions. La présence du cuivre évite donc le passage par un sel intermédiaire.

Solution (4) à $\frac{1}{2}$ molécule de sulfate de zinc au litre. — J'ai pris trois échantillons de 100cm^3 d'une solution contenant $\frac{1}{2}$ molécule de sulfate au litre, et deux échantillons de 100cm^3 d'une solution contenant un peu moins de $\frac{1}{2}$ molécule (soit 130^g au litre). Par addition d'une petite quantité d'hydrate brun humide j'ai obtenu à froid après plusieurs jours, au bain-marie à 80° après 20 à 30 minutes, une poudre bleue constituée par de petits cristaux hexagonaux. L'analyse des différents précipités recueillis m'a donné pour 100 parties de matière :

	Trouvé.			Théorie pour $\text{SO}^4\text{Zn} \cdot 2\text{CuO} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.
	I.	II.	III.	
Cu O.....	40,2	38,7	39,0	38,8
Zn O.....	20,0	20,5	19,6	20,0
SO ³	18,4	18,8	18,6	19,5

Ces nombres s'accordent suffisamment avec la formule



Les solutions provenant de cette première réaction contiennent du cuivre. Une addition nouvelle d'hydrate brun y détermine dans toutes un composé vert cristallisé en lames quadratiques auquel l'analyse a révélé la composition suivante :

	I.	II.
Quantité de Cu O pour 100.....	31,2	31,1
» Zn O »	20,0	20,1
» SO ³ »	20,0	20,1

nombres s'accordant parfaitement avec le sulfate basique mixte



A partir de ce moment, j'ai toujours obtenu ce même composé par des additions successives et souvent répétées d'hydrate brun.

Si, au lieu de faire réagir sur les solutions primitives à $\frac{1}{2}$ molécule une petite quantité d'hydrate tétracuivrique, on leur oppose une quantité correspondant à 1 g , 50 ou 2 g , on obtient du premier coup une poudre bleu vert qui, examinée au microscope, apparaît constituée par un mélange de petits hexagones et de lamelles quadrangulaires. Il est probable, dans ce cas, que les cristaux hexagonaux ont dû se former tout d'abord pendant qu'un peu de cuivre s'est dissous; à ce moment l'hydrate n'ayant pas encore réagi se trouve dans le milieu favorable à la production du sulfate pentamétallique, et il se transforme en ce dernier composé.

Solution (5) à $\frac{1}{3}$ de molécule de sulfate de zinc au litre. — Deux portions de 100 cma^3 d'une telle solution ont été prélevées. Après 30 à 40 minutes de contact à 80°, une petite quantité d'hydrate brun s'est transformée dans ces solutions en une poudre bleu vert constituée dans un cas par de petites lamelles hexagonales mélangées à des lames quadrangulaires, dans un autre par de grosses lames hexagonales. Une troisième solution a fourni à froid, après plusieurs jours de contact, cette même poudre verte où l'on constate la présence de lamelles quadrangulaires et hexagonales. Le plus souvent, ce sont donc deux composés bien différents qui prennent naissance simultanément dans ces solutions. Celles-ci contiennent du cuivre après la réaction; de nouvelles quantités d'hydrate brun s'y transforment alors à froid et à chaud en prismes allongés appartenant au système quadratique, et répondant à la formule du sulfate basique mixte $2SO_4^{2-}Zn \cdot 3CuO \cdot 12H_2O$. Cette expérience vérifie donc encore notre hypothèse première, à savoir que le composé pentamétallique ne peut prendre naissance que dans des solutions contenant déjà une petite quantité de cuivre.

Solution (6) à $\frac{1}{4}$ de molécule de sulfate de zinc au litre. — Dans de telles solutions, et dans des solutions contenant une quantité de sulfate comprise entre $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{5}$ de molécule, l'hydrate brun en quantité faible (0 g , 40 de CuO) s'est transformé à froid au bout de plusieurs jours, à 80° après 45 minutes, en une poudre vert bleu constituée par des lamelles hexagonales. Une quantité plus élevée d'hydrate (1 g à 1 g , 50 de CuO) a fourni un mélange de lamelles hexagonales et de prismes quadratiques. Après une première réaction, ces solutions, qui contiennent du cuivre, continuent à donner, par addition de nouvelles quantités d'hydrate tétracuivrique, un mélange de prismes hexagonaux et quadratiques. Dans un cas toutefois j'ai obtenu exclusivement ces derniers; mais généralement les deux espèces se produisent en même temps.

Solution (7) à $\frac{1}{5}$ de molécule de sulfate de zinc au litre. — Dans trois échan-

tillons d'une telle solution, l'hydrate brun a donné, après une heure de contact à 80°, une poudre vert bleu constituée par des lamelles hexagonales. Lavées à l'eau et séchées, maintenues pendant 24 heures à l'exsiccateur, elles ont présenté la composition suivante :

	Trouvé.			Théorie pour $\text{SO}^{\frac{4}{3}}\text{Zn.3CuO.5H}_2\text{O}$.
	I.	II.	III.	
Quantité pour 100 de CuO....	48,7	48,2	47,8	48,5
» ZnO	16,8	16,0	15,8	16,6
» SO ⁴	17,1	17	16,9	16,4

Ces nombres correspondent suffisamment au composé



c'est donc un composé bien différent de ceux que j'avais trouvés jusqu'ici.

Les trois solutions qui m'ont fourni ce sulfate mixte contiennent une petite quantité de cuivre dissoute. Je leur ai ajouté une nouvelle quantité d'hydrate brun; après 45 minutes à 1 heure de contact au bain-marie à 80°, j'ai obtenu dans deux solutions le même composé vert bleu constitué exclusivement par des lamelles hexagonales, dans la troisième un mélange d'hexagones et de prismes quadrangulaires. De nouvelles additions d'hydrate brun m'ont conduit tantôt à un mélange, tantôt à la production unique d'hexagones.

Des solutions contenant de $\frac{1}{3}$ à $\frac{1}{6}$ de molécule de sulfate au litre m'ont fourni des résultats similaires.

Solution (8) contenant des quantités de sulfate de zinc inférieures à $\frac{1}{6}$ de molécule par litre. — Dans de telles solutions l'hydrate tétracuivrique ne réagit pas à froid; la concentration n'est pas suffisante. Mais à une température de 80° à 90°, la réaction est facile. Lente avec les solutions très diluées, elle s'accélère au fur et à mesure que la teneur en sulfate de zinc croît. J'ai fait des solutions contenant les unes un peu moins de $\frac{1}{6}$ de molécule de sulfate de zinc par litre, d'autres dans lesquelles j'avais dissous $\frac{1}{7}, \frac{1}{8}, \frac{1}{10}, \frac{1}{20}, \frac{1}{30}$ et un peu moins de $\frac{1}{30}$ de molécule de sulfate par litre. A toutes ces solutions j'ai ajouté des quantités variables d'hydrate tétracuivrique, tantôt peu (0^g, 30 à 0^g, 50 de CuO), tantôt beaucoup (1^g à 2^g), et je les ai toutes placées dans un bain-marie à 80°-90°. Après 1 heure 30 minutes de contact pour la solution voisine de $\frac{1}{6}$ de molécule, après 12 heures pour la solution à $\frac{1}{30}$, la transformation totale de l'hydrate brun a été effectuée. Il s'est produit dans tous les cas une poudre vert bleu constituée exclusivement par de grosses lamelles hexagonales. Cette poudre a été recueillie et lavée à l'eau froide et dans chaque cas soumise à l'analyse après l'avoir fait

séjourner pendant 24 heures à l'exsiccateur. Les analyses m'ont fourni les résultats suivants :

	I.	II.
a. Solution à $\frac{1}{7}$ de molécule...	Cu O pour 100... 47,9 Zn O..... 16,7 SO ³ 17,0	48,2 16,75 17,1
b. Solution à $\frac{1}{8}$ de molécule...	Cu O..... 48,1 Zn O..... 16,4 SO ³ 16,8	47,8 16,5 16,9
c. Solution à $\frac{1}{9}$ de molécule...	Cu O..... 49,0 Zn O..... 16,1 SO ³ 17,0	48,6 16,85 16,67
d. Solution à $\frac{1}{20}$ de molécule...	Cu O..... 48,0 Zn O..... 16,4 SO ³ 16,7	48,3 16,7 16,6
e. Solution à $\frac{1}{30}$ de molécule...	Cu O..... 47,8 Zn O..... 16,5 SO ³ 16,6	48,1 16,45 16,71

Tous ces nombres s'accordent avec la formule



Théorie pour cette formule.....	Cu O..... 48,5 Zn O..... 16,6 SO ³ 16,4
---------------------------------	--

De toutes ces expériences il résulte que la simplicité d'action produite par l'hydrate tétracuivrique sur les solutions aqueuses des chlorure, bromure et azotate de zinc ne se retrouve pas pour les solutions de sulfate. Le phénomène complexe qui se produit dans ce dernier cas peut être divisé en quatre parties bien distinctes :

1^o Dans une première série de dissolutions, comprises entre 1^{mol} et 3^{mol} de sulfate de zinc par litre, on obtient toujours un composé vert formé par des prismes allongés appartenant au prisme quadratique et à biréfringence faible. Ils sont constitués, soit par le sulfate basique mixte



soit par le composé

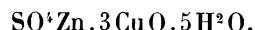


soit par un mélange de ces deux sels isomorphes, où pour la même quantité de SO³

(20,6 pour 100) on trouve toujours la même somme des oxydes CuO et ZnO, savoir : 51,0 à 51,6 pour 100.

Le sulfate mixte trizincique s'obtient très rapidement vers 50° dans une dissolution contenant 3^{mol} de sulfate de zinc au litre.

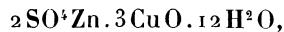
2° Dans une deuxième série de dissolutions de concentrations comprises entre zéro (moins de $\frac{1}{30}$ de molécule) et $\frac{1}{6}$ de molécule de sulfate au litre, on obtient, d'autant plus rapidement que la solution est plus sèche, un sel vert bleu formé par des lamelles hexagonales constamment éteintes, c'est-à-dire appartenant à un prisme hexagonal et parallèles à la face *p*. Ces cristaux sont positifs et ont une biréfringence faible. Ils constituent un sel basique tétramétallique de formule



3° Dans des dissolutions à concentration comprise entre 1^{mol} et $\frac{1}{4}$ de molécule de sulfate par litre, on obtient, selon la quantité d'hydrate tétracuivrique que l'on fait réagir, soit un composé bleu formé par de petits hexagones de formule



(j'ai obtenu aussi un composé analogue ayant 8^{mol} d'eau), soit un mélange de ce composé et du corps



formé de prismes allongés appartenant au système quadratique, à extinction longitudinale et allongement positif; leur biréfringence est faible; mais dès que les dissolutions contiennent une certaine quantité de cuivre, on obtient toujours et exclusivement le sel mixte



Ce sel, qui tend constamment à se produire dans les dissolutions concentrées, est l'analogue des sulfates basiques mixtes obtenus à froid avec la plupart des autres métaux.

4° Dans des dissolutions contenant de $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{6}$ de molécule de sulfate, on obtient encore, à une température voisine de 80° et selon la quantité d'hydrate brun réagissant, soit exclusivement le sulfate tétramétallique



soit un mélange de ce corps et du sulfate pentamétallique

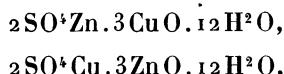


Nous nous trouvons ici à la limite de formation de ces deux sels, et il suffit

d'un peu plus ou d'un peu moins de sulfate de zinc dans les dissolutions pour obtenir l'un ou l'autre de ces composés.

L'action de l'hydrate tétracuivrique sur les solutions de sulfate de zinc m'a donc fourni quatre sels basiques mixtes de cuivre et de zinc bien différents :

1° Les deux sulfates



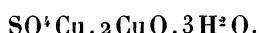
tous deux isomorphes ; ils correspondent, à la quantité d'eau près, à un sulfate de cuivre pentamétallique signalé par M. Sabatier (¹), de formule



2° Le sulfate basique mixte



répondant à un sulfate basique de cuivre



3° Le sulfate basique mixte tétramétallique



correspondant au sulfate tétracuivrique



L'emploi de l'hydrate bleu de Péligot ne m'a jamais fourni une combinaison cristallisée quand je l'ai opposé à diverses solutions de sulfate de zinc ; il déplace cependant une certaine quantité d'oxyde pendant qu'il passe lui-même en dissolution.

L'oxyde de cuivre noir, mis à bouillir plusieurs heures dans une solution de sulfate de zinc, s'y transforme en lamelles quadratiques qui constituent vraisemblablement le sulfate pentamétallique.

J'ai montré, dans tous les cas, contrairement à ce qu'avait annoncé M. Recoura, que l'on trouve du cuivre dans les dissolutions. On pourrait objecter que ce cuivre y est dissous par l'acidité toujours assez forte des solutions de sulfate de zinc, et que l'oxyde de cuivre ne déplace pas réellement une certaine quantité d'oxyde de zinc. L'expérience suivante prouve le contraire.

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXV, p. 101.

Si, à une solution très concentrée de sulfate de zinc (2^{mol} au litre) et par conséquent très acide, on ajoute peu à peu à chaud de l'hydrate brun, il se dissout réellement; mais quand la quantité dissoute est d'environ 1^{eg}, une nouvelle quantité d'hydrate produit des lamelles quadrangulaires, c'est-à-dire un sulfate basique mixte. Si l'on examine alors la dissolution par les procédés colorimétriques, on constate qu'elle contient un peu plus de cuivre que tout à l'heure, soit approximativement 3^{eg}. Il résulte de ce fait que, si une très petite quantité d'hydrate de cuivre est dissoute à la faveur de l'acidité du sel de zinc, cette quantité est relativement faible, et incomparablement inférieure à celle qui est dissoute après plusieurs réactions.

Si, au lieu de prendre une dissolution de sulfate de zinc très concentrée, on prend des dissolutions faibles, on ne peut pas faire dissoudre de suite des traces appréciables d'hydrate cuivrique; cependant, dans des solutions contenant $\frac{1}{7}$ de molécule j'ai trouvé jusqu'à 0^g,06 de CuO dissous dans 100^{cm³, après la production d'une certaine quantité de sel basique mixte. Cela ne peut se concilier qu'en admettant que cet hydrate se dissout en chassant une partie de l'oxyde de zinc. L'hydrate trétracuivrique et même l'hydrate bleu déplacent donc partiellement de l'oxyde de zinc sous forme de sulfate.}

II. — SELS DE NICKEL.

Nous allons retrouver pour les sels de nickel des phénomènes à peu près semblables à ceux qui nous ont été fournis par les sels de zinc. Les quelques divergences que nous rencontrerons ne se produiront qu'avec les dissolutions du sulfate de nickel.

1^o *Chlorure de nickel.* — Dans une solution de chlorure de nickel de concentration quelconque, l'hydrate brun se change peu à peu, à froid, en une poudre vert pâle formée de cristaux microscopiques. Lavée et séchée, elle présente la composition d'un chlorure basique mixte de nickel et de cuivre



dérivant du chlorure tétracuivrique par remplacement d'un atome de cuivre par un atome de nickel.

L'analyse a donné pour 100 parties de composé :

		Trouvé.		Calculé.
	I.	II.		
CuO	54,0	54,1		53,9
Ni.....	13,7	13,6		13,4
Cl.....	16,3	16,25		16,1

Ce même composé s'obtient presque instantanément dans une solution chaude de chlorure de nickel; il est alors amorphe, la transformation étant trop rapide.

L'hydrate bleu de Péligot donne à froid dans les solutions de chlorure de nickel un précipité amorphe de couleur verte. Après lavage et dessiccation à la température ordinaire, il a présenté la composition du chlorure basique mixte précédent.

2^e *Bromure de nickel.* — Au sein d'une solution quelconque de bromure de nickel, l'hydrate brun donne très lentement à froid, plus rapidement vers 60°, un précipité vert cristallisé en lamelles quadrangulaires portant parfois des troncatures à leurs deux extrémités.

C'est un bromure mixte de nickel et de cuivre de formule



Analyse.

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Quantité de CuO pour 100...	46,0	45,8	45,2
» Ni » ...	11,8	11,5	11,2
» Br » ...	29,8	29,7	30,3

J'ai obtenu ce même composé avec une très grande facilité en faisant bouillir directement l'hydrate tétracuivrique dans une solution de bromure de nickel.

Il se présente alors sous forme d'une poudre verte constituée par des lamelles hexagonales allongées toujours groupées en étoiles à six branches, isomorphes du bromure mixte de zinc et de cuivre et correspondant comme lui au bromure tétracuivrique.

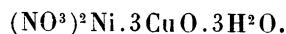
3^e *Nitrate de nickel.* — Opposé à une solution de nitrate de nickel de concentration moyenne (environ $\frac{3}{4}$ de molécule au litre), l'hydrate brun se change en un sel basique mixte de couleur verte, constitué par des lamelles hexagonales dérivant d'un prisme monoclinique avec troncatures h_1 , isomorphes du nitrate mixte zinco-cuprique, et se groupant encore en étoiles à six branches.

L'analyse de ce composé a donné pour 100 parties de matière :

	Trouvé.			Theorie pour $(\text{NO}_3)_2\text{Ni} \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
	I.	II.	III.	
CuO.....	49,6	49,4	49,6	50,0
NiO.....	15,5	15,6	16,0	15,8
N_2O_5	21,4	21,4	21,3	22,7

Fac. de T., 2^e S., IV.

Ces nombres correspondent au nitrate basique mixte de nickel et de cuivre



Il est encore isomorphe du nitrate tétracuivrique.

La production de ce nitrate est très lente à la température ordinaire, encore assez difficile vers 70° ou 80° dans des solutions peu concentrées. Au contraire, il se forme très facilement à cette température dans des solutions à 1^{mol} de nitrate de zinc par litre. Ce n'est qu'après une ébullition prolongée qu'on peut l'obtenir lorsqu'on fait bouillir directement l'hydrate brun dans une solution peu concentrée de nitrate de zinc.

4^e *Sulfate de nickel.* — M. Recoura a obtenu, en faisant agir l'hydrate de cuivre sur les dissolutions de sulfate de nickel, deux sulfates mixtes : à chaud, le composé 16 CuO · SO⁴ Ni sous forme d'une poudre amorphe bleu vert pâle, et, à froid, un corps bleu vif de formule 20 CuO · SO⁴ Ni. Pour ces sulfates mixtes, M. Recoura n'a pas calculé l'eau de combinaison.

L'emploi de l'hydrate tétracuivrique m'a conduit à des corps bien cristallisés. Je l'ai fait réagir sur des solutions de concentrations différentes et j'ai examiné dans chaque cas la marche du phénomène. L'action est ici beaucoup plus simple que dans le cas du sulfate de zinc.

Les solutions de sulfate de nickel n'ont pas pu être préparées dans un état de concentration aussi élevé que celles de sulfate de zinc, et j'ai employé seulement des solutions contenant moins de 1^{mol} $\frac{1}{2}$ de sulfate au litre.

Solution (1) à 1^{mol} de sulfate de nickel au litre. — Dans deux solutions à 1^{mol} de sulfate, dans deux solutions à 1^{mol} $\frac{1}{4}$ (350g) de sulfate par litre, l'hydrate brun a fourni au bain-marie à 80°, au bout de quelques minutes, une poudre verte formée de lamelles hexagonales et de prismes clinorhombiques d'où dérivent les premières. Cette poudre, soigneusement lavée à l'eau froide et séchée, a donné à l'analyse la composition suivante :

	Trouvé.			Calculé pour $2 \text{SO}_4^{\text{Ni}} \cdot 3 \text{CuO} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.
	I.	II.	III.	
Quantité de CuO pour 100...	31,0	31,5	31,0	31,2
» NiO » ...	19,5	19,45	20,2	19,6
» SO ³ » ...	20,7	20,6	21,0	20,9

Ces nombres répondent à la formule



La solution de sulfate de nickel provenant de cette première réaction contient du cuivre. De nouvelles additions d'hydrate brun y produisent encore le même composé. A froid, la même réaction se produit, mais plus lentement. Il faut 10 à 12 jours avec agitation répétée pour transformer totalement une quantité relativement faible (0⁶, 50) d'hydrate tétracuivrique.

Solution (2) à $\frac{1}{2}$ molécule de sulfate de nickel au litre. — A une température de 80° à 90°, l'hydrate brun s'est transformé dans de telles solutions en une poudre verte constituée par des lamelles hexagonales à biréfringence faible. Elles sont de tout point identiques à celles obtenues dans la solution précédente et présentent comme elles la même composition.

Solution (3) à $\frac{1}{3}$ de molécule de sulfate de nickel au litre. — Dans deux portions d'une telle solution, et dans une solution voisine quoique sensiblement inférieure à $\frac{1}{2}$ molécule de sulfate au litre, une certaine quantité d'hydrate brun se transforme en une poudre verte qui, au microscope, apparaît formée par un mélange en quantité variable de prismes hexagonaux et de prismes quadrangulaires allongés. On a affaire, dans ce cas, à deux composés bien distincts qui prennent simultanément naissance dans ces solutions. Si l'on examine celles-ci, on y constate la présence de cuivre. L'addition de nouvelles quantités d'hydrate brun y produit le même résultat, c'est-à-dire un mélange de prismes hexagonaux et quadrangulaires.

Solution (4) à $\frac{1}{4}$ de molécule de sulfate de nickel. — Un phénomène de tous points comparable au précédent se produit par l'action de l'hydrate brun sur de telles solutions. On obtient dans chaque cas un mélange de composés.

Solution (5) à $\frac{1}{5}$ et $\frac{1}{10}$ de molécule de sulfate de nickel au litre. — Le phénomène change complètement si l'on oppose l'hydrate tétracuivrique à des solutions contenant de $\frac{1}{5}$ à $\frac{1}{10}$ de molécule de sulfate par litre. Au bout de 1 heure pour les premières, de 3 à 4 heures pour les secondes, on obtient au bain-marie, à 80°-90°, une poudre verte où le microscope montre des lamelles quadrangulaires souvent groupées en forme d'étoiles. Lavée et séchée, elle présente la composition d'un sulfate basique mixte de nickel et de cuivre, de formule



répondant à un sulfate tricuivrique connu.

L'analyse a donné, en effet, pour 100 parties de matière :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Cu O	36,8	37,0	37,5
Ni O	18,6	18,5	17,8
SO ³	18,8	19,3	19,0

Si, aux solutions de sulfate de nickel contenant maintenant du cuivre dissous, on ajoute de nouvelles quantités d'hydrate brun, on obtient toujours ce même composé tricuivrique. L'action n'a pas lieu à froid.

Il résulte de ces différentes expériences que le phénomène se présente dans le cas du sulfate de nickel avec un grand degré de simplicité. Nous ne retrouvons plus, en effet, comme pour le sulfate de zinc, ces intermédiaires qui compliquaient la marche du phénomène; et la présence de cuivre primitivement dissous n'est plus nécessaire pour la production du composé pentamétallique.

On peut ici distinguer trois cas bien nets :

1^o Dans une première série de dissolutions de concentrations supérieures à $\frac{1}{2}$ molécule de sulfate, on obtient toujours, soit à froid, soit à chaud, le composé pentamétallique



sous forme de lamelles hexagonales ou de prismes clinorhombiques dans lesquels l'angle des faces *m* est voisin de 90°.

2^o Dans une deuxième série de dissolutions de concentrations comprises entre $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{10}$ de molécule, on obtient, sous forme de lamelles quadrangulaires allongées, le sulfate basique mixte



Au-dessous de la concentration $\frac{1}{10}$, je n'ai pas pu l'obtenir.

3^o Dans des solutions intermédiaires à $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{4}$ de molécule, on obtient toujours un mélange des deux composés.

Tout se borne donc, dans l'action de l'hydrate tétracuivrique sur les solutions de sulfate de nickel, à la production de deux sels basiques mixtes.

En faisant bouillir directement de l'hydrate brun dans une solution de sulfate, j'ai pu obtenir le composé pentamétallique sous forme d'une poudre verte constituée par des tables losangiques.

L'hydrate bleu m'a donné à froid, dans une solution de concentration moyenne de sulfate de nickel, un précipité amorphe vert bleu répondant au sulfate basique mixte



Analyse.

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Quantité pour 100 de CuO	30,0	30,2	31,2
» NiO.....	21,0	21,1	19,6
» SO ³	21,3	21,4	20,9

La solution provenant de la transformation contient du cuivre.

L'oxyde noir, bouilli pendant plusieurs heures dans une solution de sulfate de nickel, n'a subi aucun changement.

III. — SELS DE COBALT.

Les solutions des différents sels de cobalt, opposées à l'hydrate tétracuivrique, présentent un parallélisme absolu avec celles des sels de nickel. J'ai retrouvé, dans tous les cas, des composés isomorphes des sels basiques mixtes de nickel et de cuivre.

1^o *Chlorure de cobalt.* — En présence d'une solution assez peu concentrée de chlorure de cobalt, l'hydrate tétracuivrique se transforme peu à peu en une poudre verte cristalline constituée par de petits hexagones; elle a la composition d'un chlorure basique mixte de cuivre et de cobalt,



L'analyse a donné, pour 100 parties de matière,

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
CuO	53,5	53,6	53,9
Co.....	13,8	13,7	13,4
Cl.....	16,0	16,1	16,1

Cette même poudre verte s'obtient très rapidement en faisant bouillir directement l'hydrate brun dans la solution de chlorure de cobalt. Si la concentration de la solution est assez grande ($\frac{3}{4}$ de molécule de chlorure au litre), il suffit de 2 à 3 minutes pour opérer la transformation totale, qui a lieu seulement à froid au bout de 4 à 5 jours.

L'hydrate de Péligot m'a fourni à froid une poudre verte amorphe. Après

L'avoir lavée et séchée à froid, l'analyse m'a donné la composition suivante, pour 100 parties :

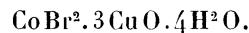
	I.	II.
CuO	52,0	52,6
Cl.....	16,3	16,2
Co	13,5	13,5

Ces nombres correspondent exactement à la formule du chlorure basique mixte



L'oxyde de cuivre noir bouilli dans une solution de chlorure de cobalt s'y est transformé incomplètement, après 1 à 2 heures d'ébullition, en un précipité vert gris cristallisé.

2° *Bromure de cobalt.* — A froid, après 2 à 3 heures de contact; au bain-marie à 60°, après 10 à 15 minutes, l'hydrate tétracuivrique encore humide a donné, dans une solution de concentration moyenne de bromure de cobalt (20g dans 100cm³ d'eau), un précipité vert gris, cristallisant en lamelles hexagonales allongées se groupant en élégantes étoiles à six branches, comme les bromures mixtes de nickel et de cuivre, et de zinc et de cuivre. Ce précipité a été lavé à l'eau froide pour le débarrasser de l'eau mère, et séché à froid. Il est constitué par un bromure basique mixte de cobalt et de cuivre, de formule



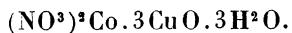
L'analyse pour 100 de matière a fourni les résultats suivants :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
CuO.....	45,8	45,3	45,2
Co	11,3	11,5	11,2
Br.....	30,1	30,1	30,3

On obtient un composé gris amorphe de même formule en faisant bouillir l'hydrate de Péligot dans une solution de bromure de cobalt.

3° *Azotate de cobalt.* — Les solutions de nitrate de cobalt agissent sur l'hydrate tétracuivrique à la façon des solutions des autres nitrates. Elles le transforment lentement à froid (plusieurs jours sont nécessaires pour effectuer la réaction totale), plus rapidement à une température de 80° à 90°, en une poudre

verte se présentant en lames hexagonales dérivant d'un prisme monoclinique et se groupant en étoiles à six branches, isomorphe des nitrates basiques obtenus précédemment avec le zinc et le nickel, et, par conséquent, isomorphe aussi du nitrate trétracuivre. Il répond comme eux à la formule



L'analyse a donné, pour 100 parties de composé :

	Trouvé.			Calculé.
	I.	II.	III.	
CuO	49,6	49,5	49,5	50,0
CoO	15,5	15,5	15,6	15,8
N ₂ O ₅	21,4	21,4	21,2	22,7

L'hydrate bleu, ajouté à une solution froide ou chaude de nitrate de cobalt, s'y transforme en un composé violacé apparaissant, au microscope, sous forme de petites étoiles. C'est un nitrate basique mixte de composition semblable à celle du précédent.

4^e *Sulfate de cobalt.* — L'action de l'hydrate brun sur le sulfate de cobalt est complètement identique à celle qu'il exerce sur le sulfate de nickel, et tout ce que j'ai dit pour celui-ci pourrait être appliqué au sulfate de cobalt. Aussi, pour éviter des redites inutiles, je me bornerai à résumer rapidement les résultats obtenus. Mais, auparavant, je signalerai les deux sulfates basiques mixtes de cobalt et de cuivre obtenus par M. Recoura, par les méthodes qui l'ont conduit à la découverte de corps semblables : d'abord le sulfate $SO_4^2- Co \cdot 3CuO + aq.$ amorphe vert pâle, puis le composé amorphe bleu $24CuO \cdot SO_4^2- Co.$

Comme dans le cas du sulfate de nickel, l'action de l'hydrate brun peut encore se diviser en trois cas bien distincts :

1^o Dans des solutions comprises entre 1^{mol} et $\frac{1}{2}$ molécule de sulfate de cobalt par litre, l'hydrate brun encore humide se transforme, après plusieurs jours, à froid et grâce à des agitations répétées, après quelques minutes de contact dans un bain-marie à 80°, en un composé de couleur vert foncé constitué par de grosses lamelles hexagonales.

Elles répondent à la formule d'un sulfate basique mixte de cobalt et de cuivre



L'analyse a donné, pour 100 parties de matière :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
CuO	31,8	31,6	31,5
CoO	18,0	17,7	18,3
SO ³	21,0	21,1	21,3

2° Dans des solutions de concentrations inférieures à $\frac{1}{2}$ molécule de sulfate de cobalt au litre, on obtient encore une poudre vert foncé; mais, si on l'examine au microscope, on constate qu'elle n'est pas homogène. Elle apparaît formée de lamelles hexagonales et de prismes quadratiques allongés; ceux-ci, peu nombreux dans des solutions de concentration voisine de $\frac{1}{2}$ molécule, peuvent parfois échapper à un examen microscopique trop rapide. Mais, dès que la dilution de la solution augmente, ils apparaissent de plus en plus nombreux, tandis que les prismes hexagonaux diminuent. Finalement, si l'on s'adresse à des solutions d'un peu moins de $\frac{1}{4}$ de molécule au litre, on obtient exclusivement des lamelles quadrangulaires.

3° Dans des solutions contenant un peu moins de $\frac{1}{4}$ de molécule de sulfate au litre, l'hydrate brun se transforme, après un temps relativement long (8 à 10 heures), à la température de 80° à 90°, en une poudre vert foncé formée exclusivement de prismes quadrangulaires allongés, à extinction longitudinale. L'analyse y révèle la composition suivante, pour 100 parties de matière :

	Trouvé.		Calculé pour $\text{SO}^4\text{Co.}_2\text{Cu O.}_6\text{H}^2\text{O}$.
	I.	II.	
Cu O	37,4	38,0	37,5
Co O.....	18,0	17,7	17,8
SO ³	20,0	20,2	19,0

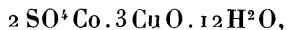
Ces nombres s'accordent avec la formule d'un sulfate basique mixte de cobalt et de cuivre



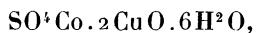
Ce composé se produit encore après un temps très long (30 heures) au bain-marie à 80°-90° sous forme de très longues lamelles quadrangulaires, dans des solutions contenant 6^g, 50 et 6^g, 20 d'oxyde de cobalt par litre, soit environ $\frac{1}{10}$ de molécule de sulfate. C'est dans cette dernière transformation que l'on pourrait chercher une légère divergence avec le sulfate de nickel; j'ai montré, en effet, qu'un sel basique isomorphe ne nécessitait pas plus de 3 heures pour se produire dans la solution à $\frac{1}{10}$ de molécule de sulfate de nickel, tandis qu'il faut dix fois plus de temps pour le produire avec les mêmes solutions de sulfate de cobalt.

Dans des solutions contenant 4^g, 5 de sulfate de cobalt, la réaction n'a plus lieu, même après 50 heures de contact à 90°.

En résumé, j'ai pu former, comme dans le cas du sulfate de nickel, deux composés basiques mixtes : le sulfate pentamétallique



isomorphe du sel de nickel correspondant, et le sulfate trimétallique



présentant encore les mêmes caractères d'isomorphisme avec le sulfate mixte de nickel et de cuivre $\text{SO}^4\text{Ni.2CuO.6H}_2\text{O}$.

L'hydrate tétracuivrique, bouilli directement dans une solution de sulfate de cobalt, y produit un composé marron se présentant en tables hexagonales à biréfringence forte. C'est le sulfate basique mixte



Analyse.

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Quantité pour 100 de CuO...	31,0	31,1	31,5
» CoO...	18,0	18,2	18,3
» SO ³	21,2	21,2	21,3

Cette réaction se comprend facilement. Le sel basique trimétallique se forme très lentement, même à 90°; le sulfate pentamétallique exige encore 15 à 20 minutes pour prendre naissance. Il en résulte que, tant que la concentration du sulfate sera trop faible, rien ne se produira, mais dès qu'elle sera d'au moins $\frac{1}{2}$ molécule au litre, ce sera le sel pentamétallique qui seul prendra naissance.

L'hydrate bleu donne, à froid, avec les solutions de sulfate de cobalt, un précipité amorphe violacé contenant du sulfate de cobalt; l'oxyde noir ne donne aucun résultat, même après plusieurs heures d'ébullition.

Quelle que soit la concentration des solutions, toutes contiennent du cuivre après la réaction. Il y a donc eu réellement un déplacement.

IV. — SELS DE MANGANESE.

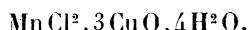
Si nous avons trouvé jusqu'à présent des analogies très étendues dans l'action de l'hydrate tétracuivrique sur les solutions des sels étudiés précédemment, nous ne les retrouvons plus dans l'action exercée par cet hydrate sur les sels de manganèse.

1^o *Chlorure de manganèse.* — M. André ayant maintenu quelque temps à l'ébullition, en présence d'hydrate cuivreux, une solution concentrée de chlorure manganéus, a obtenu une poudre vert foncé présentant la composition d'un chlorure basique mixte $MnCl^2 \cdot 3CuO \cdot 3H^2O$.

J'ai ajouté, à une solution de concentration moyenne de chlorure de manganèse, de l'hydrate tétracuivreux encore humide. Au bout de 4 à 5 jours, à la température ordinaire et après quelques agitations, il a été totalement transformé en une poudre verte apparaissant au microscope sous forme de petits hexagones. Lavée à l'eau froide et séchée, elle présente la composition suivante :

	Trouvé.		Théorie pour $MnCl^2 \cdot 3CuO \cdot 4H^2O$.
	I.	II.	
Quantité pour 100 de CuO . . .	54,0	53,8	54,4
" Mn.....	12,8	12,9	12,6
" Cl	17,0	16,9	16,3

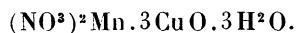
Ces nombres correspondent à un chlorure basique mixte de manganèse et de cuivre



Si, au lieu d'opérer la réaction à froid, on fait bouillir l'hydrate brun dans une solution de chlorure manganéus, le même sel basique se produit après 4 à 5 minutes de contact.

L'hydrate de Pélidot se change à froid, au sein d'une solution de chlorure de manganèse, en une poudre verte amorphe; c'est encore un chlorure basique mixte de même formule que le précédent.

2^o *Nitrate de manganèse.* — L'hydrate tétracuivreux à froid, après un temps très long ou par une ébullition prolongée au contact d'une dissolution de concentration quelconque de nitrate de manganèse, ne donne généralement aucune réaction. Dans un seul cas, et à froid, j'ai pu obtenir, après 3 mois de contact, une poudre verte formée de lamelles hexagonales groupées deux par deux. Mais jamais la transformation totale de l'hydrate de cuivre n'a pu s'effectuer. Il y a sans doute une limite qu'il est impossible de dépasser. Les cristaux verts recueillis et soigneusement débarrassés, par des lévitations répétées à l'eau froide, de l'hydrate brun non transformé, ont présenté à l'analyse la composition d'un nitrate basique mixte de manganèse et de cuivre, de formule



Analyse.

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
CuO	49,8	49,6	50,4
MnO	15,8	15,7	15,1
N ² O ⁵	21,3	21,0	22,9

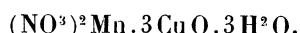
J'ai essayé de faire varier la concentration des dissolutions d'azotate de manganèse, les quantités d'hydrate brun et la température; je n'ai pu, en aucun cas, obtenir de nouveau le même composé.

L'hydrate bleu, qui, dans tous les cas étudiés jusqu'ici (le nitrate de cobalt excepté), m'avait conduit à une combinaison amorphe, m'a fourni, avec le nitrate de manganèse, une combinaison bien cristallisée, par conséquent bien définie.

A froid, la réaction est lente et donne un précipité amorphe; mais, si l'on fait bouillir pendant quelques minutes de l'hydrate bleu dans une solution assez concentrée (1^{mol} au litre) de nitrate de manganèse, il se transforme en une poudre verte se présentant sous le microscope en aiguilles groupées ou en petites lamelles. Cette poudre, soigneusement lavée pour lui enlever toute trace de nitrate de manganèse qu'elle retient, et séchée à froid, contient, sur 100 parties :

	I.	II.
CuO	50,5	50,0
MnO	15,5	15,6
N ² O ⁵	21,6	21,4

Ces nombres s'accordent parfaitement avec le nitrate basique mixte



Cette circonstance heureuse de pouvoir obtenir un composé cristallisé avec l'hydrate bleu vient combler la lacune produite par l'inaptitude à la réaction qu'a présentée l'hydrate brun.

3^e *Sulfate de manganèse.* — L'inactivité des hydrates de cuivre vis-à-vis des solutions aqueuses de sulfate de manganèse se retrouve au même degré que vis-à-vis des solutions de nitrate.

M. Recoura a pu obtenir, par action de l'hydrate de cuivre à froid sur une solution d'un tel sel, une poudre verte amorphe, de formule $24CuO \cdot SO^4Mn$, et, à l'ébullition, un corps vert gris également amorphe répondant au sulfate basique mixte $3CuO \cdot SO^4Mn$.

En partant des deux hydrates bien définis qui m'ont servi dans tous ces déplacements, j'ai essayé de reproduire, pour le sulfate de manganèse, les phénomènes si nets que m'avaient fourni et la variation de concentration des solutions, et la variation de température. Je n'ai obtenu aucun résultat.

L'hydrate brun que j'ai opposé à froid pendant 5 mois à plusieurs solutions de sulfate de manganèse n'a été nullement modifié. En faisant bouillir le mélange pendant 1 à 2 heures, je n'ai pas aperçu de trace de réaction.

L'hydrate bleu, bouilli pendant quelques minutes avec une solution de sulfate de manganèse, se transforme en une poudre verte. Examinée au microscope, elle apparaît sous forme de grains excessivement ténus où il est difficile de distinguer la moindre trace de cristallisation. Je la considère donc comme amorphe. Après l'avoir lavée à l'eau froide et séchée, elle a fourni à l'analyse les résultats suivants :

	I.	II.	Théorie pour $\text{SO}^4\text{Mn.}_2\text{Cu O.}_3\text{H}^2\text{O.}$
Cu O pour 100.	44,0	44,6	43,5
Mn O	18,5	18,7	19,5
SO ³	21,4	21,3	22,0

Ces nombres s'accordent sensiblement avec la formule



répondant au sulfate tricuivre.

L'examen de la solution de sulfate de manganèse y décèle du cuivre.

Je me suis demandé s'il ne fallait pas attribuer l'action négative exercée par les hydrates de cuivre sur les sels de manganèse à la faiblesse de ces bases, et j'ai été amené à faire agir l'hydrate de manganèse, ou plutôt le carbonate, sur les différents sels de cuivre. L'hydrate manganéux est peu stable; son oxydabilité est telle qu'il est difficile de le préparer à l'état de corps bien défini. Il n'en est pas de même du carbonate manganéux, qui se présente avec un degré de stabilité très grand. L'action identique (que je décrirai dans la troisième Partie) exercée par le carbonate et l'hydrate de nickel sur les sels de cuivre permet de penser que les résultats fournis par le carbonate et l'oxyde de manganèse doivent être identiques.

J'ai donc opposé à froid du carbonate de manganèse à des dissolutions de concentration variable de chlorure, bromure, nitrate et sulfate de cuivre. Après quelques jours et par des agitations renouvelées, tout le carbonate a été décomposé avec mise en liberté d'anhydride carbonique, qui se dégage, et l'oxyde de manganèse passe en dissolution. Il se produit en même temps un précipité variant du bleu au vert et qui est constitué par les chlorure, bromure, nitrate et azotate tétracuivre.

Le chlorure se présente en poudre amorphe; le bromure, sous forme de petits hexagones de couleur verte; le nitrate constitue une poudre bleu vert se présentant en lamelles hexagonales et rhombiques, et le sulfate sous forme de petites aiguilles.

Si la quantité de carbonate de manganèse a été suffisante, tout le cuivre est déplacé de la solution.

Il semblerait résulter de cette expérience que l'hydrate de manganèse est plus fort que l'hydrate de cuivre, et que c'est à cette propriété qu'il doit d'empêcher la formation des sels basiques mixtes de cuivre et de manganèse, par action des hydrates cuivriques sur les solutions des sels de manganèse. Mais je montrerai plus loin que l'hydrate de nickel et le carbonate jouissent de propriétés identiques au carbonate de manganèse vis-à-vis des solutions des sels de cuivre, c'est-à-dire qu'ils en déplacent totalement le cuivre sous forme de sel basique tétracuivrique. Et pourtant l'hydrate brun agissant sur les sels de nickel donne des sels basiques mixtes.

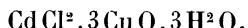
Invoquer la force d'un hydrate par rapport à un autre ne résout donc pas le problème.

V. — SELS DE CADMIUM.

Avec les sels de cadmium on rentre de nouveau dans les actions normales exercées par l'hydrate tétracuivrique, c'est-à-dire dans la formation de sels basiques mixtes tous bien cristallisés.

1^o *Chlorure de cadmium.* — Dans une solution assez concentrée de chlorure de cadmium (environ $\frac{1}{2}$ molécule au litre), l'hydrate brun s'est transformé peu à peu à froid en une poudre verte qui se présente au microscope sous la forme de petits hexagones. La transformation d'une petite quantité d'hydrate n'est totale qu'au bout de plusieurs jours.

Le composé obtenu est un chlorure basique mixte de cadmium et de cuivre, de formule



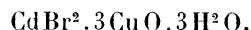
L'analyse a donné pour 100 parties de matière :

	Trouvé.			
	I.	II.	III.	Calculé.
Cu O.....	49,0	48,8	48,7	50,0
Cd.....	24,0	23,5	24,0	24,0
Cl.....	15,0	15,0	14,6	14,9

J'ai obtenu ce même composé très rapidement en faisant bouillir l'hydrate brun dans une solution de chlorure de cadmium ; 20 à 30 minutes de contact ont généralement suffi pour transformer une petite quantité d'hydrate.

L'hydrate de Péligot a donné un déplacement d'une certaine quantité d'oxyde de cadmium, mais le composé amorphe est peu intéressant.

2^o Bromure de cadmium. — Les solutions de bromure de cadmium présentent des réactions de tous points comparables à celles du chlorure, lorsqu'on les oppose à l'hydrate tétacuivre. Toutefois, l'action est beaucoup plus lente et, pour se produire, elle exige des solutions très concentrées (environ 1^{mol} à $\frac{3}{4}$ de molécule au litre). Dans ces conditions, j'ai pu obtenir à froid, après 30 à 40 jours de contact et par des agitations souvent répétées, une poudre verte cristalline formée de tout petits hexagones isomorphes de ceux que m'a donnés le chlorure. Ils correspondent à un bromure basique mixte de cadmium et de cuivre, de constitution identique à celle du chlorure :

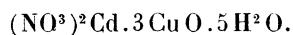


J'ai trouvé pour 100 parties de sel :

	I.	II.	Calculé.
CuO	41,0	40,8	42,0
Cd	21,0	20,6	19,8
Br	27,6	27,9	28,4

Si l'on essaie de produire la réaction à chaud, on constate qu'elle s'opère encore avec une extrême lenteur. Une heure d'ébullition a été nécessaire pour transformer totalement environ 2^g d'hydrate cuivre dans la solution concentrée de bromure. Après séparation du précipité, cette dernière contenait du cuivre. Il y a donc eu déplacement de bromure de cadmium, à raison de 1^{mol} pour 3^{mol} de CuO.

3^o Nitrate de cadmium. — A deux solutions de concentration moyenne de nitrate de cadmium j'ai ajouté une petite quantité d'hydrate brun encore humide. A froid, après plusieurs jours et par des agitations renouvelées, il s'est transformé en une poudre verte constituée par des lamelles hexagonales dérivant d'un prisme hexagonal et parallèles à la face *p*, à biréfringence faible. C'est un nitrate basique mixte de cuivre et de cadmium



L'analyse a donné pour 100 parties :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Cu O	42,0	41,6	42,0
Cd O.....	22,4	22,0	22,7
N ² O ⁵	18,5	18,3	19,1

J'ai effectué la réaction au bain-marie à 80°; dans ces conditions, 1 ou 2 heures suffisent généralement pour transformer 1g, 50 à 2g, 50 d'hydrate brun.

Par ébullition directe de l'hydrate dans la solution de nitrate, on arrive au même résultat. Dans tous les cas, on trouve du cuivre dans la solution.

4^o *Sulfate de cadmium.* — Par l'action de l'hydrate de cuivre sur les solutions de sulfate de cadmium, M. Recoura a obtenu deux composés amorphes SO⁴Cd.3CuO et 20CuO.6SO⁴Cd.

L'hydrate tétracuivrique réagit très simplement sur les solutions de sulfate de cadmium. Dans des solutions contenant $\frac{2}{3}$ de molécule de sulfate de cadmium par litre, soit 28g dans 150^{cm³ d'eau, l'hydrate brun s'est transformé au bout de 1 heure en une poudre verte constituée par de grosses lamelles hexagonales et des lamelles octogonales dérivant toutes d'un prisme orthorhombique.}

L'analyse a montré que, pour 100 parties, on trouve :

	I.	II.	Théorie pour 2 SO ⁴ Cd.3 CuO.8 H ² O.
Cu O	30,0	30,4	31,1
Cd O.....	33,8	34,1	33,6
SO ⁴	21,1	20,8	21,0

Ces nombres répondent à la formule



C'est donc un sulfate basique mixte de cadmium et de cuivre différent des autres sulfates mixtes analogues par la quantité d'eau de cristallisation.

J'ai essayé de faire varier la concentration des solutions de sulfate de cadmium et, à cet effet, j'ai fait réagir une quantité indéterminée (variant de 0g, 50 à 1g, 50 de CuO) d'hydrate tétracuivrique dans des solutions contenant $\frac{1}{2}$ molécule (14g dans 100^{cm³ H²O), $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{5}$ et $\frac{1}{10}$ de molécule de sulfate par litre. Au bout d'un temps plus ou moins long, variant de 1 à 5 heures, j'ai obtenu à la température de 80°-90° la même poudre verte que précédemment; elle se présente encore sous forme de tables hexagonales dérivées du prisme orthorhombique profondément entaillé sur les faces *h*.}

L'analyse des divers échantillons recueillis montre qu'ils constituent le sulfate basique mixte de cadmium et de cuivre trouvé plus haut.

Au-dessous de $\frac{1}{10}$ de molécule, la réaction n'a plus lieu qu'avec une très grande difficulté.

A froid, après plusieurs jours de contact et dans une solution très concentrée contenant au moins $\frac{1}{2}$ molécule de sulfate de cadmium par litre, l'hydrate brun se transforme en une poudre verte formée de lamelles hexagonales identiques à celles que j'ai obtenues à froid.

Contrairement aux sulfates métalliques déjà étudiés, le sulfate de cadmium ne donne plus qu'un seul sulfate mixte lorsque l'on oppose ses solutions à l'hydrate brun.

Après la réaction, toutes les solutions de sulfate contiennent du cuivre.

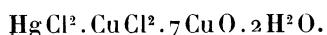
VI. — SELS DE MERCURE.

1^o *Chlorure et bromure de mercure.* — J'ai montré dans la première Partie que, lorsque l'on oppose de l'oxyde mercurique à une solution de chlorure de cuivre, il s'y change en une poudre bleue amorphe constituée par le chlorure tétracuivrique $CuCl^2 \cdot 3CuO \cdot 4H^2O$. Dans une solution de bromure de cuivre, j'ai obtenu, au contraire, un composé vert cristallisé en lames quadrangulaires ; c'est un bromure basique mixte $2HgBr^2 \cdot CuBr^2 \cdot 3CuO \cdot H^2O$. J'avais pensé qu'en opposant les hydrates de cuivre à des solutions de chlorure et bromure mercuriques j'arriverais au même résultat. Or, l'hydrate tétracuivrique et l'oxyde noir n'exercent aucune action ni à froid, ni à chaud, sur les dissolutions de sublimé ou de bromure de mercure ; même bouilli dans ces solutions, il n'y subit aucune transformation. L'hydrate de Péligot ne subit non plus aucun changement à froid au contact d'une dissolution de bichlorure, mais en le faisant bouillir dans cette solution il s'y transforme très rapidement en une poudre verte amorphe qui est indécomposable par l'eau.

L'analyse a donné pour 100 parties :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$HgCl^2 \cdot CuCl^2 \cdot 7CuO \cdot 2H^2O$.
Hg.....	20,0	20,3	20,1
CuO.....	63,0	63,3	63,7
Cl.....	13,8	13,6	13,2

Ces nombres s'accordent avec la formule



C'est donc un chlorure basique mixte de cuivre et de mercure que je n'avais pu obtenir par action directe de l'oxyde de mercure sur les solutions de chlorure cuivrique.

Le bromure mercurique bouilli de même avec l'hydrate bleu n'a produit aucune transformation.

2^o Nitrate mercurique. — Dans les solutions de nitrate mercurique les hydrates de cuivre se comportent d'une manière spéciale.

L'hydrate brun ajouté à froid à une dissolution de ce nitrate s'y dissout d'abord jusqu'à refus, puis en précipite une poudre grise cristallisée. Elle est formée, en effet, de lamelles clinorhombiques mêlées souvent à des prismes hexagonaux tronqués sur α , très biréfringents, à allongement positif et s'éteignant à 45°. La couleur grise des cristaux est due à des traces d'hydrate brun qui les souille. Ce corps a la composition d'un nitrate basique de mercure déjà connu, que j'ai obtenu encore précédemment (Chap. I) par l'action à froid de l'oxyde mercurique sur les dissolutions de nitrate ferrique.

Il répond à la formule



L'analyse a donné pour 100 parties du composé :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Hg.....	71,9	72,0	71,7
(NO ³) ²	21,2	21,0	22,2

L'hydrate bleu ajouté à froid à une dissolution de nitrate mercurique produit ce même nitrate basique sous forme d'une poudre blanche cristallisée en lamelles clinorhombiques mêlées encore à des prismes hexagonaux.

Dans tous les cas, le mercure est totalement déplacé et le cuivre passe en dissolution.

L'action des hydrates de cuivre ne conduit donc plus ici à la formation d'un nitrate basique mixte; il y a production d'un sel basique simple avec déplacement total de l'oxyde de la dissolution. Ce phénomène rentre dans le troisième type des déplacements d'oxydes, dont la classification a été donnée par M. P. Sabatier (¹).

3^o Sulfate mercurique. — C'est encore une action identique à la précédente

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXXII, 24 juin 1901.

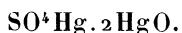
Fac. de T., 2^e S., IV.

que produisent les hydrates cuivreux sur les dissolutions de sulfate mercurique. A froid, les hydrates brun et bleu déplacent totalement le mercure des solutions de sulfate sous forme d'une poudre amorphe jaune qui a la composition du turbith minéral.

L'analyse y révèle pour 100 parties :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
HgO	88,7	88,6	89,0
SO ³	11,1	11,3	10,9

Ces nombres correspondent à la formule



VII. — SELS DE PLOMB.

1^o *Chlorure de plomb.* — Au contact d'une dissolution saturée à froid de chlorure de plomb, l'hydrate tétracuivreux se change en une poudre blanche légèrement grisâtre. L'action est lente et ne se produit qu'au bout de 2 à 3 jours. Si l'on examine cette poudre au microscope, on constate qu'elle est formée de lamelles hexagonales ou rhombes, constituant un oxychlorure de plomb de formule



L'analyse a donné, pour 100 parties :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Pb	75,0	75,3	76,4
Cl	13,8	13,7	13,1

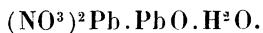
L'examen de la dissolution de chlorure de plomb montre qu'elle contient du cuivre ; il y a donc eu déplacement d'oxychlorure de plomb par l'hydrate de cuivre brun.

En faisant bouillir l'hydrate bleu de Péligot dans une solution de chlorure de plomb, j'ai obtenu encore une poudre blanche amorphe légèrement colorée en bleu et formée encore par un oxychlorure de plomb.

2^o *Nitrate de plomb.* — L'action des hydrates de cuivre sur le nitrate de

plomb présente une grande analogie avec celles qu'ils exercent sur le nitrate de mercure.

Dans une solution d'azotate de plomb, l'hydrate brun ajouté en petite quantité s'y transforme lentement en un précipité gris cristallisé en lamelles clinorhomiques et parfois en prismes tronqués sur α , isomorphes du nitrate basique de mercure décrit plus haut. L'analyse montre d'ailleurs qu'il répond à une formule semblable,



	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
PbO	78	77,8	78,1

L'hydrate bleu fournit ce même composé lorsqu'on l'oppose à froid à une solution de nitrate de plomb. Tout le cuivre passe dans la liqueur.

VIII. — SELS DIVERS.

Je grouperai dans ce paragraphe l'action qu'exercent les hydrates de cuivre sur les dissolutions aqueuses d'un certain nombre de sels métalliques. Cette action est trop peu importante pour qu'elle fasse l'objet d'un paragraphe spécial pour chaque composé.

J'étudierai d'abord les réactions obtenues : 1^o avec les sulfates d'aluminium et de chrome; 2^o avec les nitrates d'aluminium, de bismuth et d'uranium.

1^o *Sulfate d'aluminium.* — L'hydrate brun et l'hydrate bleu ajoutés peu à peu à froid à une solution de sulfate d'alumine y déplacent totalement de l'hydrate d'alumine sous forme d'un précipité blanc gélatineux, pendant qu'ils passent dans la dissolution. Si la quantité d'hydrate cuivrique ajoutée est supérieure à la quantité qui est nécessaire pour déplacer toute l'alumine, on trouve, au bout d'un certain temps, avec l'hydrate brun, un mélange de sulfate tétracuivrique caractérisé par ses aiguilles, et d'hydrate d'aluminium.

2^o *Sulfate de chrome.* — La réaction est parallèle à la précédente. L'hydrate brun et l'hydrate bleu réagissent très lentement à froid sur les dissolutions de sulfate chromique. Mais, dans un bain-marie à 70°, les hydrates déplacent totalement le chrome de la dissolution, sous forme d'une poudre verte amorphe, qui est constituée par de l'hydrate chromique, et tout le cuivre entre en dissolution.

3^o *Nitrate d'aluminium.* — Les deux hydrates de cuivre déplacent encore

toute l'alumine du nitrate, sous forme d'un précipité blanc gélatineux très difficile à laver. Tout le cuivre passe en dissolution.

4^o *Nitrate de bismuth.* — A froid, dans une dissolution de nitrate de bismuth, l'hydrate brun se dissout, puis précipite une poudre blanche amorphe qui, lavée à l'eau froide et séchée, présente la composition du sous-nitrate de bismuth,



L'analyse a en effet donné, pour 100 parties de nitrate :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Bi ² O ³	77,6	77,2	76,3

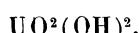
L'hydrate bleu produit le même phénomène.

5^o *Nitrate d'uranium.* — Dans une dissolution de concentration moyenne de nitrate d'urane, l'hydrate bleu de Péligot se dissout jusqu'à refus, puis en précipite une poudre jaune cristalline indécomposable par l'eau et pouvant être facilement lavée. Examinée au microscope, elle se présente sous forme de petits hexagones.

L'analyse de ce composé m'a donné, pour 100 parties :

	I.	II.
UO ²	88	87,8

numbers correspondant à l'hydrate uranique, de formule



décrit antérieurement par MM. Ribon et Aloy.

L'hydrate brun produit le même composé. Dans tous les cas, tout l'uranium est déplacé par le cuivre.

COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS AVEC LES HYDRATES CUIVRIQUES.

En résumé, l'hydrate tétracuivrique donne presque toujours, quand on l'oppose à une solution aqueuse d'un sel métallique, un sel basique mixte ou un sel basique simple cristallisés. L'hydrate bleu de Péligot donne rarement un composé cristallisé.

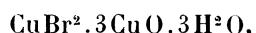
Tous deux agissent sur les dissolutions en déplaçant réellement une partie ou la totalité de l'hydrate du sel, pendant qu'ils passent partiellement ou totalement en dissolution.

Si l'on examine les formules des sels basiques mixtes obtenus, on constate qu'ils répondent tous à un sel basique de cuivre déjà connu, par le remplacement d'un ou plusieurs atomes de cuivre par un autre métal.

Ainsi les chlorures basiques mixtes correspondent au chlorure tétracuivrique



les bromures au bromure tétracuivrique

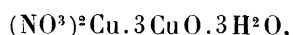


par remplacement d'un atome de cuivre par un atome de Zn, Ni, Co, Mn, etc.

Les sulfates basiques mixtes correspondent aux trois sulfates basiques de cuivre :



Enfin, les azotates basiques mixtes dérivent du nitrate tétracuivrique



avec lequel ils présentent d'ailleurs un isomorphisme très étendu.

Ces sels basiques mixtes possèdent d'ailleurs des propriétés générales identiques.

Ils sont tous, à une ou deux exceptions près, cristallisés, d'une couleur variant du vert clair au vert sombre, indécomposables par l'eau, ce qui permet leur lavage facile. Ils sont insolubles dans l'eau au même titre que les sels basiques simples, mais solubles dans les acides très étendus. Chauffés entre 100° et 150° à l'étuve, ils perdent une partie de leur eau de cristallisation, et il faut porter la température vers 250° pour l'enlever complètement à certains composés. Enfin, beaucoup de ces sels mixtes présentent entre eux de grandes analogies d'isomorphisme.



CHAPITRE III.

ACTION DE L'HYDRATE DE NICKEL SUR LES DISSOLUTIONS AQUEUSES DES SELS MÉTALLIQUES.

J'ai cherché à voir si l'action de l'hydrate de nickel opposé aux sels de mercure et de cuivre conduisait à des résultats identiques à ceux qu'a donnés l'action des oxydes de mercure et de cuivre opposés aux sels de nickel.

I. — SELS DE MERCURE.

1^o *Chlorure mercurique.* — L'hydrate de nickel ne produit aucun déplacement à froid sur le bichlorure de mercure, même au bout de plusieurs jours; mais, si l'on fait bouillir le mélange, on obtient une poudre de couleur marron, amorphe. Lavée à l'eau froide, elle contient du chlorure mercurique.

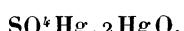
L'examen de la liqueur montre que la plus grande partie du nickel est passée en dissolution.

2^o *Bromure mercurique.* — L'ébullition prolongée de l'hydrate de nickel dans une solution de bromure de cuivre m'a donné encore une poudre amorphe de couleur marron identique à la précédente. L'analyse y décèle la présence de bromure mercurique qui a été réellement déplacé par l'hydrate de nickel qui s'est dissous.

3^o *Sulfate mercurique.* — A froid, au contact d'une dissolution de sulfate mercurique, l'hydrate de nickel sec produit la précipitation d'une poudre jaune amorphe qui, lavée et séchée à froid, a donné à l'analyse la composition suivante, pour 100 parties :

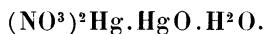


Ces nombres correspondent à la formule du turbith minéral



Tout le mercure est déplacé de la solution sous forme de ce composé, tandis que l'hydrate de nickel se dissout. C'est là un phénomène que j'ai déjà signalé plusieurs fois dans ce Travail.

4^e *Azotate de mercure.* — Dans une solution de nitrate mercurique et à froid, l'hydrate de nickel sec déplace tout le mercure sous forme d'une poudre jaune qui, examinée au microscope, se présente en lamelles hexagonales dérivant d'un prisme clinorhombique par des troncatures sur α . Ce corps est un nitrate basique de mercure



L'analyse a donné pour 100 :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
$(\text{NO}^3)^2$	21,3	21,1	22,2
Hg.....	72,0	71,9	71,7

L'action de l'hydrate de nickel ne conduit donc jamais à un sel basique mixte lorsqu'on l'oppose aux solutions des sels de mercure; tandis que j'ai montré, au contraire, dans le Chapitre I, que l'oxyde mercurique opposé à un sel de nickel donne toujours un composé cristallisé répondant à la constitution d'un sel basique mixte.

Le carbonate de nickel conduit, dans les mêmes conditions, à des résultats semblables.

II. — SELS DE CUIVRE.

Dans l'étude des sels de cuivre, j'ai fait agir successivement l'hydrate de nickel sec, le carbonate et l'oxyde vert-olive NiO.

1^o *Chlorure de cuivre.* — A froid, l'hydrate de nickel s'est transformé, au bout de quelques jours, dans une solution de chlorure de cuivre, en une poudre bleu pâle amorphe. Lavée à l'eau froide, séchée et analysée, elle montre qu'elle ne contient pas de nickel. On trouve, en effet, pour 100 parties de composé :

	I.	II.	Théorie pour $\text{Cu Cl}^2 \cdot 3 \text{Cu O} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.
Cu	59,2	59,0	59,4
Cl	16,3	16,45	16,7

Ces nombres répondent au chlorure tétracuivrique $\text{Cu Cl}^2 \cdot 3 \text{Cu O} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, obtenu directement par M. P. Sabatier par le contact à froid de l'hydrate brun sur une solution de chlorure de cuivre.

Quelle que soit la dilution de la solution, on obtient toujours ce composé. A chaud, il suffit de quelques minutes d'ébullition pour le produire. Dans tous les cas, le cuivre est déplacé complètement.

Le carbonate de nickel produit, à chaud et à froid, le même chlorure tétracuivrique avec dégagement de CO_2 .

L'oxyde de nickel vert-olive ne réagit pas à froid sur les solutions de chlorure cuivrique. Mais en maintenant le mélange au bain-marie à 80°-90° pendant 5 à 6 heures, il fournit une poudre bleu vert qui, examinée au microscope, se présente sous forme de petits cristaux hexagonaux.

L'analyse m'a donné, pour 100 parties :



Ces nombres répondent approximativement à la formule du chlorure tétracuivrique



Ainsi, il est facile d'obtenir par cette voie ce composé, que l'on obtient presque toujours à l'état amorphe dans toutes les réactions où on le produit.

2^e Bromure cuivrique. — Le bromure cuivrique présente des réactions de tous points parallèles à celles du chlorure. L'hydrate de nickel, à froid ou à l'ébullition, en précipite une poudre verte cristallisée en petits hexagones. La réaction est totale, c'est-à-dire que tout le cuivre est déplacé par l'hydrate de nickel qui se dissout.

La poudre verte obtenue est un bromure basique tétracuivrique



Analyse.

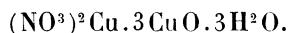
		Trouvé.		
		I.	II.	Calculé.
Cu	49,2	49,3	49,0
Br	30,7	30,8	31,1

Le carbonate de nickel a donné un résultat identique à froid et à l'ébullition.

L'oxyde NiO n'a rien produit à froid dans les solutions de bromure de cuivre ; mais à 80°, après plusieurs heures de contact, il a fourni de grosses lamelles hexagonales vertes. Après les avoir bien lavées pour les débarrasser de l'oxyde

non transformé, elles ont été analysées : elles répondent au chlorure tétracuivre.

3^o *Nitrate de cuivre.* — L'hydrate de nickel et le carbonate de nickel déplacent à froid tout le cuivre de la solution du nitrate, sous forme d'une poudre bleu vert, constituée par de fines lamelles quadrangulaires. L'analyse montre qu'elle constitue un nitrate tétracuivre



	Trouvé.	Calculé.
CuO.....	66 pour 100	66,2 pour 100

L'action de l'oxyde de nickel vert-olive ne se produit à chaud qu'avec une extrême lenteur. Il faut chauffer plusieurs jours, au bain-marie à 90°, le mélange pour obtenir une poudre bleu vert formée de grosses lames quadrangulaires qui constituent encore un nitrate tétracuivre.

4^o *Sulfate de cuivre.* — Dans une solution de sulfate de cuivre, l'hydrate de nickel en précipite totalement le cuivre à froid et à chaud ; le carbonate de nickel agit de même. La poudre verte résultant de ce déplacement se présente au microscope sous forme de fines aiguilles caractéristiques du sulfate tétracuivre. L'analyse montre, en effet, qu'on a affaire à ce sulfate basique



	Théorie.
Quantité pour 100 de CuO.....	66,6

L'oxyde de nickel agit très lentement ; il faut le maintenir plusieurs jours au bain-marie à 90° pour avoir un déplacement relativement faible de sulfate tétracuivre.

De toutes ces expériences il résulte que l'on peut obtenir les sels basiques normaux de cuivre par action de l'hydrate, du carbonate ou de l'oxyde de nickel sur les solutions des sels neutres de cuivre, et que jamais dans les mêmes conditions on n'obtiendra les sels basiques mixtes de cuivre et de nickel.

Si l'on examine les solutions des sels de cuivre auxquelles on a opposé l'hydrate de nickel, on constate que tout le cuivre en est déplacé, si l'hydrate est en quantité suffisante. Il est probable que cette action est due à la faible solubilité de l'hydrate de nickel dans l'eau, solubilité qui favorise peu à peu le déplacement total du cuivre.

J'ai cherché cependant à savoir si cette action de l'hydrate de nickel était particulière aux sels de cuivre, et je l'ai opposé à quelques sels de zinc.

Les expériences que je vais décrire montrent que les sels de zinc se comportent d'une façon identique aux sels de cuivre.

III. — SELS DE ZINC.

1^o *Chlorure de zinc.* — L'hydrate de nickel sec mis à froid au contact d'une solution quelconque de chlorure de zinc en déplace lentement une poudre blanche toujours mêlée à de l'hydrate non transformé. Mais, si l'on fait bouillir l'hydrate de nickel dans la solution, on obtient rapidement une poudre blanche formée de fines aiguilles souvent groupées. Elles présentent à l'analyse la composition du chlorure basique de zinc



		Trouvé.	
	I.	II.	Calculé.
Zn.....	59,7	59,3	60,0
Cl.....	16,0	15,8	16,3

Le carbonate de nickel bouilli avec une solution de chlorure de zinc produit le même résultat. Il précipite de fines aiguilles blanches de même composition que les précédentes ; l'oxyde de nickel se dissout et CO_2 se dégage.

2^o *Sulfate de zinc.* — Lorsqu'on fait bouillir une solution de sulfate de zinc avec de l'hydrate ou du carbonate de nickel, la liqueur devient verte. Mais il se précipite en même temps une poudre blanche cristalline apparaissant, au microscope, sous forme d'aiguilles qui, lavées et séchées à froid, présentent la composition du sulfate basique de zinc



Sur 100 parties du composé, on trouve :

	I.	II.	Théorie.
ZnO.....	61,7	61,9	62,5
SO ₄ ²⁻	14,6	14,9	15,41

L'hydrate de nickel agit donc sur les sels de zinc pour en déplacer un sel basique de zinc cristallisé du type tétrazincique.

CONCLUSIONS.

I. Les résultats obtenus dans ce Travail montrent que les actions exercées par l'oxyde de mercure, les hydrates de cuivre et de nickel sur les solutions aqueuses des sels métalliques sont assez variées.

Dans une Note publiée aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (¹), M. P. Sabatier a classé en six types distincts les réactions que peut fournir l'action d'un oxyde ou hydrate métallique opposé aux solutions des divers sels. Je les ai rencontrés à peu près tous au cours de ces recherches :

1^o *Il n'y a aucune action.* C'est ce qui a lieu pour l'oxyde mercurique opposé aux solutions des différents sulfates métalliques, pour l'hydrate tétracuivrique opposé au sulfate manganeux et aux chlorure et bromure mercuriques.

2^o *Il y a déplacement pur et simple de l'hydrate du sel dissous.* L'oxyde mercurique a déplacé l'hydrate ferrique dans les solutions de perchlorure de fer; les hydrates de cuivre déplacent les hydrates de chrome et d'alumine dans les solutions des sulfates.

3^o *Il y a déplacement partiel avec précipitation d'un sel basique insoluble issu de l'un des métaux antagonistes.* Ce cas est très fréquent et je l'ai rencontré pour les trois hydrates ou oxydes que j'ai fait réagir.

Avec l'oxyde mercurique j'ai obtenu précipitation d'un oxychlorure de zinc, d'un chlorure tétracuivrique, d'un chlorure basique de cadmium, d'un oxychlorure et d'un nitrate basique de bismuth, et dans d'autres cas de sulfate et de nitrate basique de mercure.

Avec les hydrates de cuivre, j'ai obtenu un oxychlorure de plomb, un nitrate basique de plomb, un sous-nitrate de bismuth, et des sulfate et nitrate basiques de mercure.

L'hydrate de zinc m'a toujours conduit, dans une solution d'un sel de cuivre ou de zinc, à un sel basique tétracuivrique ou tétrazincique.

4^o *Il y a : 1^o oxydation du sel dissous, par l'oxyde ou l'hydrate facilement réductibles, ou inversement il y a : 2^o suroxydation de l'oxyde par le sel dissous, le phénomène étant suivi dans chaque cas par l'action ultérieure réciproque des produits formés, action d'où résultera fréquemment un sel basique.*

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXXII, 24 juin 1901.

L'action de l'oxyde mercurique sur du sulfate ferreux est un exemple du premier cas; on a, en effet, mise en liberté de mercure et production simultanée de sulfate mercureux et de sulfate basique ferrique.

5° *Il y a formation d'un oxyde mixte accompagné ou non d'un sel basique.* Ce type n'a pas été rencontré.

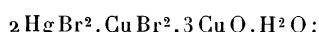
6° *Il y a production d'un sel basique mixte issu des deux métaux.* Ce type s'est rencontré fréquemment; à lui appartiennent tous les sels basiques mixtes que j'ai décrits.

Généralement, l'action d'un oxyde sur une solution de sel métallique donne un sel basique (types 3, 4, 6). Les types 2 et 5 se rencontrent exceptionnellement.

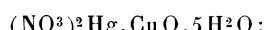
II. J'ai obtenu pour la première fois les sels basiques mixtes qui suivent :

1° *Sels cristallisés.*

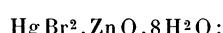
Le bromure basique mixte de cuivre et de mercure



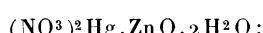
Le nitrate basique mixte de cuivre et de mercure



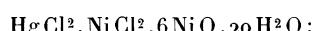
Le bromure basique mixte de zinc et de mercure



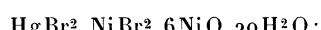
Le nitrate basique mixte de zinc et de mercure



Le chlorure basique mixte de nickel et de mercure



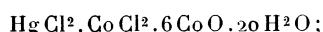
Le bromure basique mixte de nickel et de mercure



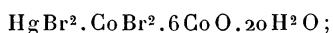
Le nitrate basique mixte de nickel et de mercure



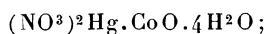
Le chlorure basique mixte de cobalt et de mercure



Le bromure basique mixte de cobalt et de mercure



Le nitrate basique mixte de cobalt et de mercure



Le nitrate basique mixte de manganèse et de mercure



Le bromure basique mixte de cadmium et de mercure



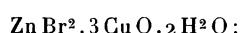
Le nitrate mixte de cadmium et de mercure



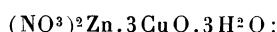
Le chlorure basique mixte de cuivre et de zinc



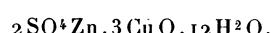
Les bromures basiques mixtes de zinc et de cuivre



Le nitrate basique mixte de zinc et de cuivre



Les sulfates basiques mixtes de zinc et de cuivre



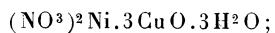
Le chlorure basique mixte de nickel et de cuivre



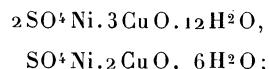
Le bromure basique mixte de nickel et de cuivre



Le nitrate basique mixte de nickel et de cuivre



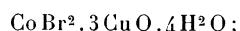
Les sulfates basiques mixtes de nickel et de cuivre



Le chlorure basique mixte de cobalt et de cuivre



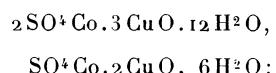
Le bromure basique mixte de cobalt et de cuivre



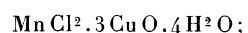
Le nitrate basique mixte de cobalt et de cuivre



Les sulfates basiques mixtes de cobalt et de cuivre



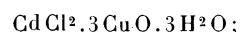
Le chlorure basique mixte de manganèse et de cuivre



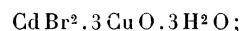
Le nitrate basique mixte de manganèse et de cuivre



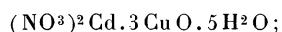
Le chlorure basique mixte de cadmium et de cuivre



Le bromure basique mixte de cadmium et de cuivre



Le nitrate basique mixte de cadmium et de cuivre



Le sulfate basique mixte de cadmium et de cuivre



2° *Sels amorphes.*

Le chlorure basique mixte de cadmium et de mercure



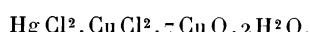
Le chlorure basique mixte de plomb et de mercure



Le sulfate basique mixte de manganèse et de cuivre



Le chlorure basique mixte de mercure et de cuivre

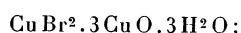


III. J'ai obtenu à l'état cristallisé, par des réactions nouvelles, les sels basiques suivants déjà connus :

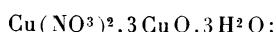
Le chlorure tétracuivrique



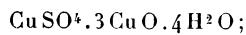
Le bromure tétracuivrique



Le nitrate tétracuivrique



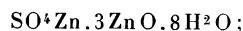
Le sulfate tétracuivrique



Les chlorures basiques de zinc



Le sulfate basique de zinc



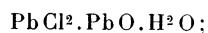
Le nitrate basique de mercure



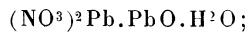
Le nitrate basique de bismuth



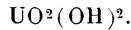
Le chlorure basique de plomb



Le nitrate basique de plomb

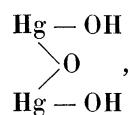


L'hydrate uranique

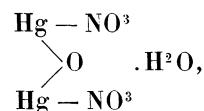


IV. Ces résultats montrent que, de même que les sels basiques simples doivent être considérés comme les sels normaux d'un oxyde condensé, de même les sels basiques mixtes peuvent être considérés comme des sels normaux d'oxydes mixtes inconnus, dimétallique, trimétallique, tétra et même pentamétalliques.

C'est ainsi qu'à l'oxyde de mercure



auquel se rapporte le nitrate mercurique



doivent correspondre des oxydes mixtes obtenus en remplaçant 1^{er} de Hg par 1^{er} d'un des métaux Zn, Cu, Mn, Cd, etc.

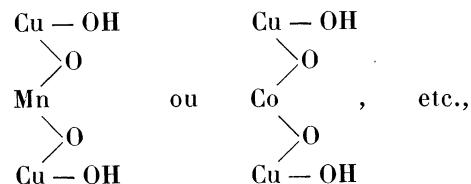
Il est possible d'espérer, par exemple, la formation d'un oxyde mixte



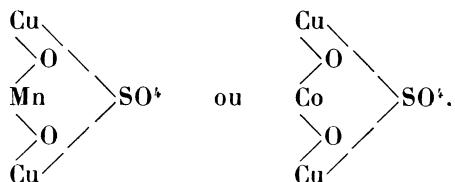
auxquels correspondent les nitrates basiques mixtes



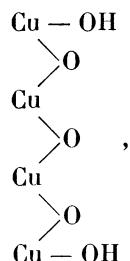
Pour type trimétallique, on peut espérer la formation d'oxydes, tels que



auxquels doivent correspondre les sulfates bimétalliques mixtes

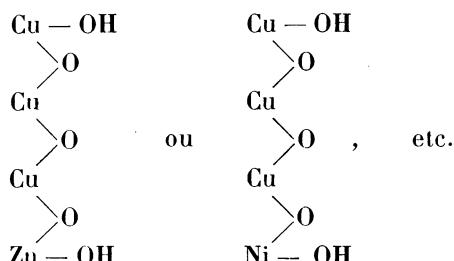


Enfin, à l'hydrate tétracuivrique bien connu

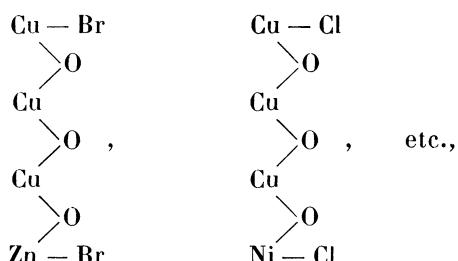


auquel se rapportent tous les sels basiques tétracuivriques, doivent correspondre des oxydes mixtes, où 1^{er} de cuivre est remplacé par 1^{er} de zinc, Mn, Co, Ni, Cd, etc.

On peut admettre, par exemple, l'existence des combinaisons suivantes :

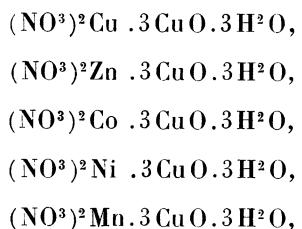


auxquels se rapporteraient les chlorures ou bromures basiques mixtes



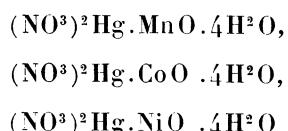
V. L'examen de la composition et de la nature cristalline des différents sels basiques que j'ai obtenus montre qu'il existe entre eux des relations d'isomorphisme très étroites, confirmant très nettement les analogies qui existent entre la plupart des métaux.

Les nitrates basiques mixtes



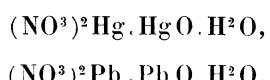
tous isomorphes, montrent qu'il est possible, sans changer la forme cristalline du composé, de remplacer 1^{er} de cuivre du nitrate tétracuivrique par 1^{er} de Zn, de Mn, de Co, ou de Ni.

L'examen cristallographique des trois nitrates mixtes basiques

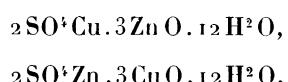


montre qu'il y a analogie parfaite entre le manganèse, le cobalt et le nickel.

Cette analogie est encore révélée pour deux métaux, le mercure et le plomb bivalent, par l'examen des nitrates basiques isomorphes

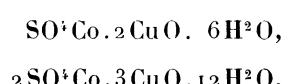


Les sulfates basiques mixtes



tous deux isomorphes, montrent l'équivalence absolue entre les atomes de cuivre et de zinc.

Les sulfates mixtes

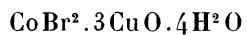
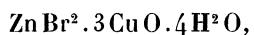


d'une part, et les sulfates



d'autre part, montrent nettement l'analogie étroite qui existe entre le cobalt et le nickel.

Enfin, les bromures basiques mixtes



constitués par des lamelles hexagonales, se groupant en élégantes étoiles à six branches, rapprochent encore le zinc du nickel et du cobalt.

Tous ces faits sont parfaitement conformes à la loi de Mitscherlich et aux nombreuses vérifications qu'elle a déjà reçues.



BIBLIOGRAPHIE.

ANDRÉ. — Action de l'oxyde de plomb sur quelques chlorures dissous (*Comptes rendus*, t. CIV, p. 359).

Action de l'oxyde de mercure sur quelques chlorures dissous (*Comptes rendus*, t. CIV, p. 431).

Action de certains oxydes sur les chlorures de zinc et de manganèse dissous (*Comptes rendus*, t. CVI, p. 854).

Observations sur les sels basiques renfermant plusieurs oxydes métalliques (*Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 1414).

BRAUN. — Action de l'hydrate de cuivre sur le sulfate ferreux (*Jahresberichte*, 1867, p. 301).

GAY-LUSSAC. — Sur les précipitations mutuelles des oxydes métalliques (*Annales de Chimie*, t. XLIX, p. 21, 30 nivôse an XII).

HENRIET. — Dosage de l'azote (*Comptes rendus*, t. CXXII, n° 16, avril 1901).

H. KLINGER. — Combinaisons du chlorure de calcium et de l'oxyde de mercure (*Berichte deutsche chemischen Gesellschaft*, t. XVI, p. 997).

LEVOL. — Action de l'hydrate de cuivre sur le sulfate ferreux (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LXV, p. 320).

A. MAILHE. — Action de l'oxyde mercurique sur les dissolutions aqueuses des sels métalliques (*Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 1273).

Action de l'oxyde mercurique sur les dissolutions aqueuses des sels métalliques (*Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 1560).

Action de l'oxyde mercurique sur les dissolutions aqueuses des sels métalliques (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, 3^e série, t. XXV, p. 786).

Action de l'hydrate cuivrique sur les dissolutions aqueuses des sels métalliques (*Comptes rendus*, t. CXXXIII, p. 226).

Action de l'hydrate de cuivre sur les dissolutions aqueuses des sels métalliques (*Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 42).

Action de l'hydrate de cuivre sur les solutions aqueuses des sels métalliques (*Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 233).

Action des hydrates de cuivre sur les dissolutions aqueuses des sels métalliques (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, 3^e série, t. XXVII, p. 167).

Action de l'hydrate tétracuivrique sur les dissolutions aqueuses de quelques sulfates métalliques (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXVII, 5 juin 1902).

PERSOZ. — Expériences sur les déplacements des bases insolubles (*Annales de Chimie et de Physique*, 1835, 2^e série, t. LVIII, p. 140).

PÉTRIEFF. — Sur les déplacements métalliques (*Société Chimique russe*, 26 août 1883).

REOURA. — Action d'un hydrate métallique sur les solutions des autres métaux. Sels basiques à deux métaux (*Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 1414).

ROSE. — Action de l'oxyde mercurique sur les solutions des sels métalliques (*Poggendorf Annalen*, t. CVII, p. 298, et *Répertoire de Chimie pure*, 1859, p. 491).

Action de l'oxyde d'argent sur les solutions de nitrate de cuivre (*Poggendorf Annalen*, t. CI, p. 321).

P. SABATIER. — Déplacements réciproques des bases insolubles (Association française pour l'avancement des Sciences : *Congrès de Pau*, 1892, t. I, p. 185).

Sur certains phénomènes observés dans les déplacements réciproques des oxydes métalliques (Association française pour l'avancement des Sciences : *Congrès de Bordeaux*, 1895, t. I, p. 243).

Action de l'oxyde cuivreux sur les solutions d'azotate d'argent (*Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 363).

Sur divers sels basiques de cuivre et sur l'hydrate cuivrique brun (*Comptes rendus*, t. CXXV, p. 101 et 301).

Action de l'hydrate de cuivre sur les dissolutions de nitrate d'argent. Sel basique argento-cuivrique (*Comptes rendus*, t. CXXV, p. 175).

Sels basiques mixtes argento-cuivrques (*Comptes rendus*, t. CXXIX, p. 211).

Déplacements réciproques des oxydes de plomb et d'argent dans les solutions de nitrates (Association française pour l'avancement des Sciences : *Congrès de Paris*, 1900).

Action d'un hydrate ou d'un oxyde métallique sur les solutions des sels des autres métaux. Sels basiques mixtes (*Comptes rendus*, t. CXXXII, 24 juin 1901).

