



**UNIVERSITÉ
DE GENÈVE**

Archive ouverte UNIGE

<https://archive-ouverte.unige.ch>

Thèse

1898

Open Access

This version of the publication is provided by the author(s) and made available in accordance with the copyright holder(s).

Contribution à l'étude de quelques polyborates

Steinfels, Wilhelm

How to cite

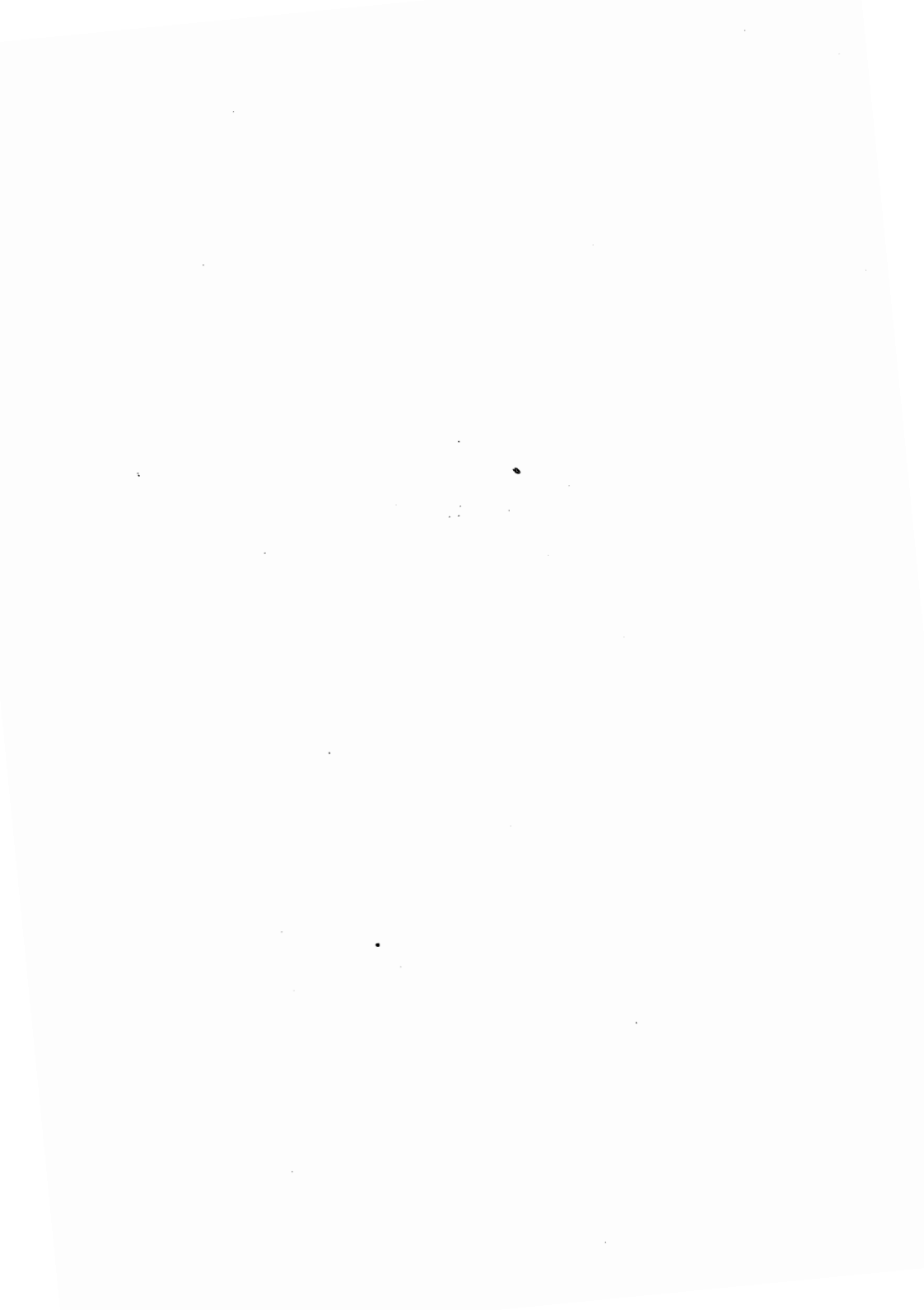
STEINFELS, Wilhelm. Contribution à l'étude de quelques polyborates. Doctoral Thesis, 1898. doi: 10.13097/archive-ouverte/unige:27300

This publication URL: <https://archive-ouverte.unige.ch/unige:27300>

Publication DOI: [10.13097/archive-ouverte/unige:27300](https://doi.org/10.13097/archive-ouverte/unige:27300)

© This document is protected by copyright. Please refer to copyright holder(s) for terms of use.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE
QUELQUES POLYBORATES



CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE

QUELQUES POLYBORATES

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES POUR OBTENIR LE GRADE
DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

W. STEINFELS

DE ZÜRICH

GENÈVE

IMPRIMERIE W. KÜNDIG & FILS, VIEUX-COLLÈGE, 4

1898

*La Faculté des Sciences autorise l'impression
de la présente thèse sans émettre d'opinion sur les
propositions qui y sont contenues.*

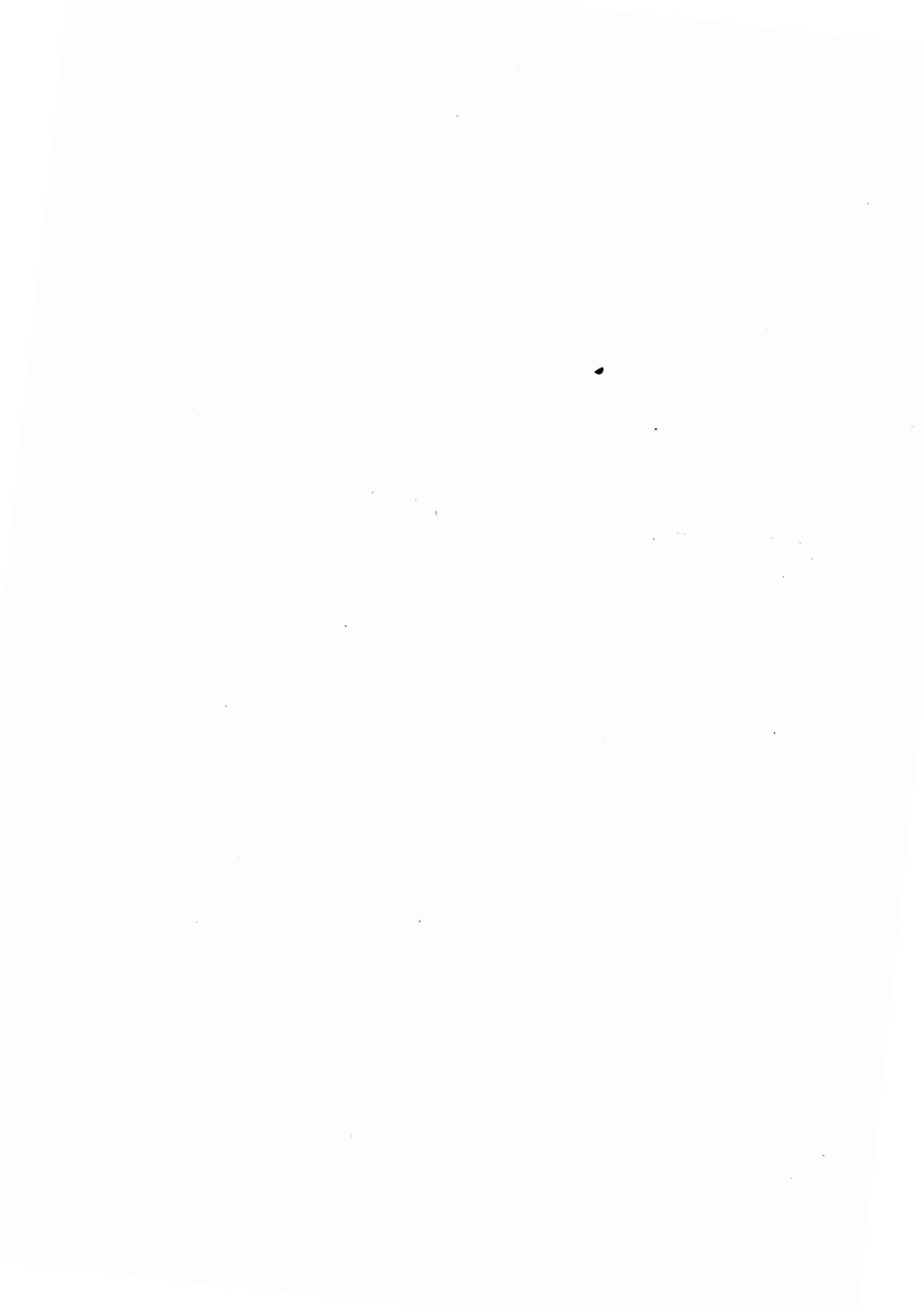
Le Doyen de la Faculté :

G. OLTRAMARE.

Genève, le 1^{er} Décembre 1898.

A Monsieur le Professeur C. GRAEBE

Hommage de profonde reconnaissance.



Ce travail a été effectué partie dans le laboratoire de la fabrique F. Steinfels, à Zürich, partie à l'Ecole de Chimie de Genève, sous la direction de M. le Professeur Graebe, auquel je témoigne ici ma vive gratitude pour les nombreux conseils qu'il m'a prodigués.

INTRODUCTION

Dans le cours de recherches entreprises sur les réactions de la glycérine avec l'acide borique, nous avons été conduit à nous livrer à une étude plus approfondie des sels de soude des différents acides boriques connus.

Le but que nous nous étions primitivement tracé consistait à fonder une méthode nouvelle d'analyse quantitative de la glycérine, en se basant sur les réactions connues que donne cet alcool avec les sels précédemment cités. Or, ce projet n'ayant pu être tout d'abord réalisé, nous l'avons provisoirement mis de côté, pour étudier les sels des acides boriques, au sujet desquels les ouvrages scientifiques traitant de la matière ne donnent que d'incomplets renseignements.

La première partie de ce travail, qui est consacrée exclusivement à nos recherches sur le pentaborate de soude, peut être considérée à juste titre comme une œuvre absolument personnelle. En consultant en effet l'ouvrage de Dammer sur la chimie minérale, nous pensions avoir rassemblé tous les matériaux relatifs à cette question jusqu'à l'année 1880, et, en ne rencontrant ensuite aucune donnée nouvelle dans les publications périodiques plus récentes, nous pouvions admettre avec raison qu'aucune recherche n'avait été faite depuis lors dans ce domaine d'investigation.

C'est alors que nous eûmes connaissance d'un travail intéressant de Monsieur Atterberg, qui contenait d'importants renseignements sur une série de pentaborates dont l'ouvrage de Dammer ne faisait pas la moindre mention.

Ce dernier donc, au moins en ce qui concerne cette catégorie de substances, pouvait être considéré comme gravement insuffisant et inexact.

Cette découverte eut pour résultat naturel de modifier le but que nous avions tout d'abord en vue, et de donner l'allure d'une œuvre de critique au travail que nous avions entrepris.

D'autre part, Atterberg avait accompagné toutes les formules de ses pentaborates de points d'interrogation, qu'il s'agissait avant tout de faire disparaître. Les autres considérations sur les corps en question pouvaient en outre s'étendre considérablement. Tandis, en effet, que la préparation de ces substances à l'état pur était considérée jusqu'alors comme une opération difficile, nous eûmes l'occasion de trouver pour les trois sels de l'acide pentaborique une méthode de préparation commode, et conduisant à d'excellents rendements. De plus, les réactions du déca ou pentaborate sodique avec les indicateurs furent également étudiées, et ces recherches accompagnées d'essais de détermination d'acide borique par voie volumétrique. Ces derniers échouèrent malheureusement par suite de la dissociation de cette combinaison au sein de ses solutions aqueuses.

Cette première partie de notre travail roulant sur l'étude du décaborate sodique, est suivie d'un second chapitre qui, à côté des déterminations quantitatives de quelques précipités métalliques obtenus avec les solutions du sel précédent, s'occupe encore de deux autres sels

différents à certains points de vue du décaborate, le pentaborate de potassium et le pentaborate d'ammonium.

Quant aux analyses de précipités métalliques mentionnées précédemment, elles démontrent que les métaux considérés, en s'alliant à l'acide pentaborique, sont susceptibles de fixer au maximum six atomes de métalloïde.

D'autre part, le fait constaté depuis longtemps que l'acide borique disparaît par le lavage, fut observé également, mais avec cette restriction que l'élimination de ce corps cesse au delà d'une certaine limite.

PREMIÈRE PARTIE

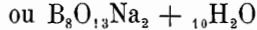
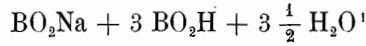
SUR LE PENTABORATE SODIQUE

On sait que l'acide borique se combine avec les métaux dans des proportions diverses, et qu'il donne lieu de cette manière à une série de sels bien distincts les uns des autres. Les borates connus les moins riches en métalloïde sont les métaborates, substances relativement instables, qui ne font qu'apparaître pour ainsi dire comme produits finaux dans les déterminations quantitatives de l'acide borique en liqueurs alcalines. Parmi les sels de l'acide borique les plus stables et les mieux connus, il faut signaler ceux qui dérivent de l'acide tétraborique $B_4O_7H_2$ et à la catégorie desquels appartient le borax. Cette dernière combinaison, quoique composée d'une seule molécule d'oxyde de sodium pour deux molécules d'arthydride borique, présente la particularité de fournir une réaction alcaline soit avec le papier de tournesol rouge, soit avec la phénolphtaléine.

Mais la liste des borates ne se borne pas à ces deux séries de sels, car il existe encore comme l'on sait, des sesquiborates, des hexaborates, des octoborates, des déca-borates.

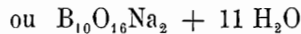
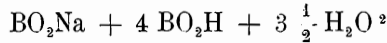
L'ouvrage de Dammer mentionne deux borates principaux parmi les sels à poids moléculaire très élevé.

1. L'octoborate de soude



qui s'obtient en maintenant à l'ébullition aussi longtemps qu'il se dégage de l'ammoniaque, une solution renfermant deux parties de borax pour une partie de chlorhydrate d'ammoniaque. Par évaporation lente de la liqueur, il se dépose des cristaux de couleur laiteuse, brillants et transparents, qui se dissolvent dans cinq à six fois leur poids d'eau froide.

2. Le décaborate de soude :



qui fut préparé par Laurent en dissolvant dans l'eau un équivalent de borax pour trois équivalents d'acide borique. Il se forme après concentration de la liqueur de petites masses cristallines arrondies, qui ne perdent que difficilement leur eau de cristallisation lorsqu'on les soumet à l'action d'une forte chaleur.

Quoique le travail d'Atterberg nie l'existence de l'octoborate qu'il veut remplacer par le pentaborate, nous croyons utile et intéressant à la fois de mentionner ce qu'ont publié au sujet de cette combinaison les recueils périodiques ordinaires.

Octoborate de soude.

Parmi les trois publications mentionnées plus haut, à savoir : Ann. 68, 122 ; J. pr. 410 ; J. 1847-48, 355, la pre-

¹ Ann. 68. 122 J. pr. 46. 410. J. 1847-48. 335.

² C. R. 29. 5. J. pr. 47. 412. J. 1849. 226.

mière, qui est en même temps la plus ancienne, contient un travail original émanant de Bolley à Zurich, lequel nous a servi de point de départ pour la préparation du nouveau corps.

D'après cet ouvrage, le but de l'auteur était d'étudier la réaction déjà connue que fournit le borax en présence d'une solution de chlorhydrate d'ammoniaque. La réaction donnant lieu à un dégagement de gaz ammoniaque, il s'agissait de déterminer d'une manière précise de quelle manière cette élimination pouvait avoir lieu. Elle peut s'expliquer en effet de deux manières différentes. Ou bien il s'effectue une double décomposition entre les deux sels mis en présence, et le borate d'ammoniaque perd son ammoniaque dans une seconde phase, ou bien ce gaz se dégage spontanément par dissociation du chlorhydrate d'ammoniaque, et l'acide chlorhydrique mis en liberté fixe une partie de la soude du borax pour donner naissance à une quantité correspondante de chlorure de sodium et à un borate sodique plus riche en acide borique.

L'auteur étant arrivé à l'octoborate qu'il avait décrit, la question se trouvait définitivement tranchée en faveur de la seconde des deux explications.

Il nous paraît intéressant d'exposer ici en quelques mots le procédé de préparation qui a permis au professeur Bolley d'obtenir l'octoborate en question.

Le chlorhydrate d'ammoniaque et le borax sont mélangés dans les proportions d'un équivalent du premier pour deux équivalents du second, le tout est dissous dans l'eau et le mélange est maintenu à l'ébullition jusqu'à ce que le gaz ammoniaque cesse d'être perceptible. Vers la fin de l'opération, et surtout lorsque la solution est trop concentrée, le dégagement devient très faible et semble même tout à

fait s'interrompre. Mais si l'on étend la liqueur, l'odeur de l'ammoniaque redevient sensible pour disparaître enfin totalement lorsque la réaction est entièrement achevée.

A ce moment la solution, filtrée et évaporée lentement au bain-marie, laisse déposer à la surface du liquide et au fond du récipient des cristaux présentant dans leurs propriétés physiques et chimiques la plus grande uniformité.

Si l'on n'a pas soin d'évaporer très lentement la liqueur et si on laisse la température s'élever quelque peu, il se forme d'abord une cristallisation de borax et, la concentration s'accélégrant, on finit par ne plus obtenir qu'une masse amorphe sirupeuse.

Les cristaux qui prennent naissance par évaporation lente des solutions sont lavés à l'eau froide et, après une première cristallisation, se trouvent débarrassés entièrement des moindres traces de chlorure de sodium.

L'auteur décrit comme suit les propriétés du nouveau sel :

Les cristaux de l'octobrate de soude sont solubles dans cinq ou six parties d'eau à la température ordinaire. Avec les acides nitrique et sulfurique dilués, les solutions de ce corps donnent des précipités blancs granuleux d'acide borique. Cette dernière propriété, ainsi que les résultats concordants des analyses effectuées, écarte toute idée que la masse cristalline obtenue puisse être un mélange de borax et d'acide borique. En outre, la solution du sel ainsi préparé n'a d'action ni sur le papier de tournesol ni sur celui de curcuma, alors que le borax comme l'acide borique brunissent fortement ce dernier réactif.

Analyse :

NaO.	11,50 %
BO ³	53,88
HO	34,61

Avec les différentes solutions salines, l'octoborate de soude donne des précipités analogues à ceux que fournit le borax dans les mêmes conditions. La teneur de ces derniers en acide borique libre diminue rapidement par le lavage.

Les cristallisations d'octoborate sodique se présentent sous la forme de masses dures, possédant une couleur variant du blanc laiteux au blanc vitreux. Elles offrent à leur surface l'apparence d'un agglomérat de petits cristaux enchevêtrés, tandis que l'intérieur possède une structure rayonnée.

Ces cristaux, qui contiennent une assez forte proportion d'eau, ne se boursoufflent pas autant que le borax, lorsque cette dernière se dégage sous l'influence de la chaleur.

Décaborate ou Pentaborate de soude.

Ce sel a été obtenu et décrit par Laurent¹. Ce chimiste, ainsi qu'il ressort de sa propre publication, ne prétendait nullement avoir eu en mains un décaborate de soude. Il soumit à de nouvelles recherches le sel découvert par Bolley, car la formule

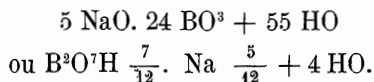


établie par ce dernier, ne cadrerait pas avec une théorie qu'il avait conçue et selon laquelle tous les borates devaient correspondre à la formule générale $\text{B}^2\text{O}^2\text{R} + n\text{RO}$. Il assigne au sel obtenu par cristallisation d'un mélange de borax et d'acide borique une composition correspondant à la formule $5 \text{NaO} + 24 \text{BO}^3 + 52 \text{HO}$.

¹ C. R. 29. 5.

Voici comment la troisième publication citée par Damer résume et interprète l'article publié par Laurent dans les Comptes rendus de l'Académie des sciences :

Laurent a repris l'étude du borate de soude découvert par Bolley et auquel ce chimiste attribuait la composition $\text{NaO } 4 \text{ BO}^3 + 10 \text{ HO}$. D'après le premier, tous les borates peuvent être rattachés à la formule générale $\text{B}^2\text{O}^7\text{R} + n\text{RO}$, où n représente un nombre entier et R un atome d'hydrogène ou de métal. Or, toujours suivant Laurent, la composition adoptée par Bolley ne peut nullement s'accorder avec cette conception théorique. A la suite d'une série d'analyses concordant entre elles, Laurent assigna au borate en question une composition correspondant à la formule $5 \text{ NaO} \cdot 24 \text{ BO}^3 + 52 \text{ HO}$. Mais en fondant ce corps avec le dixième de son poids de spath fluor, la proportion d'eau augmente et la composition du sel peut alors être exprimée par la formule

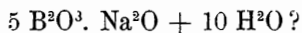


En ce qui concerne les publications relatives à cette combinaison, nous avons eu encore l'occasion de prendre connaissance de deux articles se rapportant au travail de M. A. Atterberg intitulé : Sur l'acide borique et sur quelques borates. La dissertation originale qui se trouve écrite en langue suédoise a été obligeamment mise à notre disposition par l'auteur, et les deux articles mentionnés sont insérés l'un dans les Rapports de la Société de chimie allemande ¹, l'autre dans le Bulletin de la Société chimique de Paris ².

¹ Ber. 1875. 127.

² Bull. Soc. Ch. 22. 1874. 350.

Pentaborate de soude.



Lorsqu'on dissout cinq parties d'acide borique dans une partie de soude caustique en solution aqueuse et que l'on évapore ensuite la liqueur, on obtient d'abord des cristaux d'acide borique, puis du pentaborate et finalement un mélange de pentaborate et de diborate. Le pentaborate cristallise en aiguilles minces, fusibles dans leur eau de cristallisation, retenant deux molécules d'eau à 80°, une seule molécule à 200°. Il fond au rouge en donnant une masse vitreuse.

Partie expérimentale.

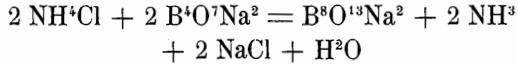
1. PRÉPARATION DU PENTABORATE.

Le but que nous avons en vue en préparant ce sel consistait moins à mettre au jour un corps nouveau qu'à obtenir un produit neutre riche en acide borique et qui pût représenter à notre avis l'octoborate décrit par Bolley.

Nous suivîmes pour la préparation de la combinaison ci-dessus les données indiquées par ce chimiste avec la seule différence que le borax et le chlorure d'ammonium ne furent pas combinés dans les proportions de deux équivalents du premier pour un du second ainsi que l'exigent les conditions stipulées dans le travail de Bolley.

Si la réaction devait réellement donner naissance à un octoborate, comme cela du reste était à prévoir, la trans-

formation, pour suivre les lois stochiométriques, ne pouvait s'effectuer que selon l'équation suivante :



Du reste, Bolley lui-même avait insciemment constaté le désavantage naturel de mettre en présence du borax en œuvre une trop faible quantité de chlorhydrate d'ammoniaque. En effet, il remarqua toujours dans le produit de la réaction la présence d'un excès assez considérable de borax au détriment de l'état de pureté du corps qu'il s'agissait d'obtenir.

Nous fîmes d'abord un essai préliminaire en dissolvant 100 gr. de borax dans 400 centimètres cubes d'eau à l'aide d'une température de 60° environ. Après complète dissolution, la liqueur fut additionnée de 15 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque, ce qui provoqua un dégagement immédiat de vapeurs ammoniacales. Le mélange fut alors maintenu à une douce ébullition jusqu'à ce que le gaz eût entièrement cessé de se faire sentir. Ainsi que nous avons eu déjà l'occasion de le constater précédemment, il est nécessaire, pour accélérer le départ d'ammoniaque, d'ajouter de temps en temps à la liqueur en concentration une certaine proportion d'eau.

Lorsqu'on jugea l'opération achevée, la solution fut évaporée en partie, filtrée et soumise par agitation à une cristallisation rapide au sein d'un milieu réfrigérant. Nous obtînmes de cette manière une masse cristalline blanche qu'il n'y eut plus qu'à filtrer à la trompe à air et à laver avec un peu d'eau glacée. Séchée d'abord à l'aide de papier joseph, puis quelques jours à l'air libre, la substance obtenue présentait une réaction neutre à l'égard du

papier de tournesol. En revanche, la coloration rouge légère qu'elle fournissait sous l'influence de la phénolphtaléine décelait la présence d'une faible quantité de borax non transformé.

La combinaison contenait en outre une proportion de chlore assez considérable.

Avant de procéder à la préparation de quantités plus grandes de borate, nous essayâmes de faire varier les conditions de l'opération, afin de posséder les données correspondant à la méthode la plus exacte. Voici les quelques résultats auxquels nous sommes arrivé :

Si l'on emploie la quantité de chlorhydrate d'ammoniaque considérée comme rigoureusement théorique, on retrouve, après avoir chauffé quatre à six heures, une proportion éminemment grande de borax non transformé, reconnaissable à sa réaction alcaline très prononcée.

S'il y a au contraire un excès trop considérable de chlorhydrate d'ammoniaque, ou si l'on soumet le mélange à l'action d'une trop forte chaleur, le produit final possède une réaction nettement acide et contient une notable proportion d'acide borique à l'état libre.

Il est vraisemblable dans ce cas que le chlorure d'ammonium se dissocie en partie pour donner naissance à une certaine quantité d'acide chlorhydrique qui sert ensuite à mettre l'acide borique en liberté.

En troisième lieu, si l'on abandonne à la température ambiante la solution fortement concentrée, il n'est pas possible d'observer, même au bout de plusieurs jours, la moindre trace de cristallisation. Ni l'addition de petits cristaux de la même substance, ni l'agitation rapide de la liqueur à l'aide d'une baguette de verre, ne sont capables de provoquer le plus petit dépôt solide. En revanche, si

l'on refroidit soigneusement le liquide avec de la glace pilée, et si l'on se sert de solutions excessivement concentrées, on obtient en remuant vivement le mélange une abondante cristallisation. Dans ce cas, le rendement très satisfaisant peut atteindre jusqu'à 90 % de la théorie.

Les différentes remarques que nous venons de faire permettent d'établir en premier lieu la grande solubilité du borate dans l'eau froide (tandis que 100 parties de ce dissolvant à 0° ne prennent que 3 parties de borax, elles sont susceptibles de dissoudre plus de 9 parties du borate considéré). D'autre part, il découle également des faits observés, que cette combinaison présente une faible propension à la cristallisation, et qu'elle donne facilement des solutions sursaturées.

En nous basant sur les résultats obtenus, nous pouvons donner pour la préparation d'un produit pur les indications suivantes :

On dissout à chaud 200 gr. de borax dans 20-25 fois son poids d'eau, et, lorsque la solution a atteint 60 à 70°, on ajoute la quantité théoriquement calculée de chlorhydrate d'ammoniaque en agitant convenablement le mélange. On chauffe ensuite à la température du bain-marie jusqu'à ce que l'odeur de l'ammoniaque ait complètement disparu, ce qui peut durer trois à quatre heures environ. Il ne faut pas oublier de remplacer de temps en temps l'eau évaporée, si l'on veut réussir à chasser entièrement le gaz ammoniaque.

Le liquide est ensuite soumis à une légère ébullition, puis à une réduction de volume telle qu'il commence à se former une pellicule saline à sa surface. On filtre ensuite la liqueur à chaud, afin d'éviter une solidification dans

l'intérieur de l'entonnoir, et on laisse cristalliser d'après les indications énoncées précédemment.

Au bout de ces deux cristallisations successives, le produit est à peu près exempt de chlore, et ses solutions concentrées ne présentent plus de réaction alcaline.

Dans le but d'éliminer les dernières traces de borax qui souillent encore la substance, on utilise la grande solubilité du nouveau sel, et on le soumet dans les conditions suivantes à une nouvelle cristallisation.

On redissout le produit dans quatre à cinq fois son poids d'eau froide, et en procédant de telle manière qu'une petite proportion n'entre pas en dissolution. On sépare du résidu par filtration, on évapore de nouveau et on recristallise la combinaison. Quant à la partie qu'on a laissée à l'état insoluble, elle est composée de borax en majeure partie, ainsi que le prouve du reste la réaction fortement alcaline qu'elle fournit avec la phénolphthaléine. Après cette troisième cristallisation, le borate peut être considéré comme absolument pur, car il ne contient plus trace de chlore, et donne une réaction faiblement acide lorsque ses solutions concentrées sont mises en présence de phénolphthaléine.

La combinaison ainsi purifiée est séchée entre quelques feuilles de papier à filtrer et abandonnée ensuite au contact de l'air pour une dessiccation plus complète.

Propriétés et analyse du sel.

La substance chimiquement pure ainsi préparée, se présente sous la forme d'une poudre cristalline fine et homogène, d'un blanc net, et possédant une saveur salée désagréable. Ainsi qu'on la vu précédemment, sa solubilité

dans l'eau est considérable, ce qui la différencie assez bien du borax et des autres sels de l'acide borique. Par contre, le borate en question est peu soluble dans l'alcool, quoique ses solutions aqueuses concentrées, lorsqu'on procède avec lenteur et en agitant, puissent être facilement étendues de leur volume d'alcool. Mais si l'on dépasse cette quantité, il se produit une brusque précipitation de flocons amorphes, qui se rassemblent au fond du récipient sous la forme d'une masse semi-fluide résineuse.

Si l'on abandonne à la cristallisation dans un endroit frais une solution de borate contenant 20 à 25 % de sel, il se dépose peu à peu, et au bout de quelques jours, de petits cristaux d'un blanc laiteux, agrégés en masses verruqueuses dures et correspondant exactement aux données de Bolley.

Les déterminations cristallographiques et polarimétriques de cette combinaison, que nous devons à l'obligeance de M. le professeur Treadwell, ont fourni les résultats suivants :

Tous les cristaux soumis à l'examen microscopique, c'est-à-dire environ soixante à soixante-dix échantillons, ont montré une structure cristalline uniforme. C'était dans chaque cas de longs prismes appointis aux deux extrémités, offrant une apparence acuiforme et présentant en lumière polarisée l'extinction perpendiculaire et parallèle. Les cristaux examinés pouvaient appartenir au système rhombique ou au système monosymétrique. Mais comme aucun d'eux ne manifesta l'extinction oblique, il est plus vraisemblable d'admettre la première hypothèse.

En ce qui concerne les réactions chimiques du nouveau sel, la substance présente la plus grande analogie avec l'octoborate de Bolley.

Quant aux précipités obtenus en décomposant les divers sels métalliques au moyen de dissolutions concentrées de borate, ils se trouvent décrits tout au long dans la table qui suit :

- Nitrate de Mercure . . . Précipité jaunâtre, soluble dans un excès du précipitant.
- Nitrate d'argent . . . Précipité blanc, soluble dans les acides. En le faisant bouillir avec beaucoup d'eau, il noircit, et laisse déposer de l'oxyde d'argent.
- Acétate de plomb . . . Précipité blanc, soluble dans un excès du précipitant.
- Chlorure de fer . . . Précipité jaune, soluble dans un excès du précipitant.
- Chlorure de baryum . . Précipité blanc, soluble dans un excès de chlorure d'ammonium.
- Chlorure de magnésium . Pas de précipité.

La combinaison présente une réaction particulière à l'égard des acides. Si l'on traite une solution concentrée du borate avec un acide minéral étendu, tel que l'acide sulfurique ou l'acide azotique, on n'observe la formation d'aucun précipité, même en remuant avec une baguette de verre ou en laissant la liqueur reposer plusieurs jours. En employant un acide plus concentré comme l'acide sulfurique à 25 %, on ne peut pas davantage obtenir une précipitation d'acide borique.

L'observation du phénomène inverse avait conduit Bolley à attribuer une individualité chimique à son octoborate. Nous ne saurions dire jusqu'à quel point cette prétention

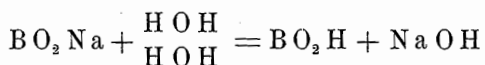
peut être fondée. Il se peut fort bien dans le cas en question que l'eau de l'acide minéral soit capable de tenir l'acide borique formé en dissolution. Du reste, si le sel contient des traces d'acide borique libre, la précipitation s'opère immédiatement sous l'influence d'un acide dilué. Notre remarque, quoique contraire à celle de Bolley, n'empêche pas à notre avis, d'assigner un rôle chimique spécial à cette combinaison.

Il ne sera point dénué d'intérêt de dire ici quelques mots des réactions de ce borate avec les indicateurs, car la scission hydrolytique y intervient d'une manière assez importante.

Les solutions concentrées du sel n'altèrent pas la coloration bleue du tournesol et ne ramènent pas davantage à la couleur primitive celui qui a été rougi par les acides. Elles sont donc franchement neutres. Mais si la proportion d'eau augmente, le papier rouge de tournesol vire peu à peu au bleu sans qu'il soit possible d'observer dans le changement de nuance une zone de nette délimitation. Un phénomène à peu près semblable se manifeste avec les acides dilués, car il est également fort malaisé dans ce cas de saisir le point critique désiré.

L'observation est encore plus frappante lorsqu'on fait intervenir comme indicateur la phénolphtaléine. Si l'on traite par ce réactif une solution concentrée du borate, cette dernière reste absolument incolore. D'autre part, si l'on verse dans cette même liqueur une seule goutte d'une dissolution de phénolphtaléine teinte en violet par un alcali, on constate une décoloration immédiate. Il est donc nécessaire d'admettre par l'examen de ces faits que la solution possède une réaction franchement acide. Par dilution du liquide la couleur passe au violet pâle et la réac-

tion redevient alcaline. Ces changements ne peuvent guère être expliqués que par un processus hydrolytique. En effet, il est permis d'admettre que toute solution concentrée du borate, en vertu de ses propriétés acides, peut être considérée comme un mélange de métaborate de soude et d'acide borique libre. L'addition d'eau déterminerait alors une scission hydrolytique qui s'effectuerait en vertu de l'équation suivante :



cette métamorphose expliquerait comment les solutions primitivement acides deviennent peu à peu alcalines par la dilution.

Avec la plupart des autres indicateurs usuels, le sel qui nous occupe donne lieu à une réaction uniformément alcaline, ainsi que l'on peut s'en rendre compte par l'examen du tableau ci-dessous :

Indicateur.	Réaction.	Observations.
Curcuma.	Neutre.	.
Tournesol.	Neutre.	La réaction devient alcaline par dilution des liqueurs, lentement acide par addition d'acide.
Lacmoïde.	Alcaline.	
Phénolphtaléine.	Faiblement acide.	Deviens alcaline par dilution ou addition d'une base.

Indicateur.	Réaction.	Observations.
Méthylorange.	Alcaline.	Zone de franche délimitation avec les acides.
Hématoxyline.	Faiblement acide.	Peu à peu alcaline par dilution ou addition d'une base.
Fluorescéine.	Alcaline.	
Acide rosolique	Alcaline.	
Paranitro-phénol.	Alcaline.	Zone de franche délimitation avec les acides.
Coralline.	Alcaline.	
Rouge Congo.	Alcaline.	
Phénacétoline.	Faiblement acide.	Coloration rose virant assez nettement au jaune par addition d'acide.
Alizarine.	Acide.	Coloration peu à peu violette par addition d'alcali.

La réaction fortement acide que donnent les solutions les plus diluées avec l'alizarine nous a paru assez remarquable pour nous faire rechercher parmi les congénères de cette matière colorante organique un dérivé pouvant être appliqué à une méthode de titration de l'acide borique. Nous avons étudié le mode d'action d'une série de ces corps et nous consignons ici les résultats que nous avons obtenus avec les plus importants d'entre eux.

Quinalizarine.

Coloration violette en présence de soude caustique, pourpre avec le carbonate de soude. L'acide chlorhydrique de même que l'acide borique fournissent une teinte jaune brunâtre qui vire peu à peu au violet par addition d'alcali.

Flavopurpurine.

Avec la soude caustique coloration brun pourpre, avec les acides chlorhydrique et borique coloration jaune tournant au brun puis au violet sous l'influence d'un alcali.

Pour la détermination volumétrique, nous avons employé des solutions normales décimes d'acide borique et de soude caustique, et comme indicateur une solution au millième de la matière colorante. Des essais effectués tout d'abord avec l' α et la β -nitroalizarine, l' α et la β -amidoalizarine et l'amidoflavopurpurine n'aboutirent pas à de bons résultats. En retour, avec la quinalizarine et la flavopurpurine, le virage du jaune au violet ou au pourpre, put être saisi d'une manière assez nette au bout de quelques exercices. Nous réussîmes de cette façon à obtenir des chiffres qui différaient entre eux d'un dixième de centimètre cube environ pour trois à cinq centimètres cubes de liqueur décime employée. Nous ne songeons pas naturellement à proposer ces substances comme indicateurs infaillibles dans les déterminations volumétriques, mais, étant donné les résultats assez satisfaisants qu'il nous a été permis d'obtenir, il ne serait peut-être pas inutile de répéter ces essais avec d'autres corps analogues, tels que

le bordeaux d'alizarine, les cyanines, etc. N'ayant pu nous procurer à l'état absolument pur ces deux dernières combinaisons, nous avons été dans l'obligation de laisser inachevées des recherches qui auraient été sans doute à même d'aboutir au but désiré.

Mentionnons encore quelques essais effectués avec le bleu d'anthracène, le bleu d'alizarine et la naphthazarine, mais qui n'ont pas donné malheureusement de résultats satisfaisants.

Bleu d'anthracène.

Faible solubilité dans l'alcool, insolubilité dans l'eau, précipitation par les solutions diluées.

Bleu d'alizarine.

Mêmes observations que pour le précédent. Procédé inutilisable.

Naphthazarine.

Solubilité assez grande dans l'alcool avec coloration rouge. Assez soluble dans l'eau. Coloration bleue superbe avec les alcalis. L'acide borique en présence de ce corps donne une teinte qui vire peu à peu au bleu si l'on ajoute une base. Méthode inapplicable.

Analyse du borate.

Pour l'analyse de la combinaison, on peut se servir du sel fraîchement préparé, après l'avoir abandonné trois ou

quatre jours au contact de l'air. On en pèse 10 grammes environ qui ne sont mis en œuvre que lorsque deux pesées successives ont fourni des chiffres identiques, c'est-à-dire lorsque la substance a été absolument débarrassée de toute trace d'humidité. Pour plus de sûreté on peut encore la laisser quelques semaines dans un endroit sec et à l'abri des poussières atmosphériques.

En ce qui concerne tout d'abord la détermination de la quantité de soude, la meilleure manière d'opérer est la titration à l'aide du méthylorange comme indicateur. Dans ce but, la substance exactement pesée est dissoute dans l'eau, et le dosage s'effectue au moyen d'une solution normale d'acide chlorhydrique préparée par les procédés ordinaires :

Les résultats complètement concordants figurent dans le tableau suivant :

Poids de la subst. en gr.	Cent.cub.d'Ac. Chlor. Décime.	Na ₂ O en grammes.	Na ₂ O en pour cent.
0,6109	20,74	0,064 258	10,52
0,4628	15,73	0,048 732	10,53
0,5672	19,31	0,059 822	10,54
0,5999	20,33	0,062,982	10,49
0,3460	11,78	0,020 698	10,54
		Moyenne	10,524

Le dosage d'acide borique a été réalisé par la méthode connue de Gooch ¹. Celle-ci consiste à chauffer avec de l'alcool méthylique la liqueur contenant l'acide borique en

¹ Zeitsch. für An. Ch. 26. 364.

liberté. Il se forme alors de l'éther borique volatil que l'on reçoit dans de la chaux. Cette dernière ayant été primitivement pesée, l'augmentation de son poids après calcination doit représenter la quantité d'anhydride borique qui s'est dégagé sous la forme de borate de méthyle pendant la première partie de l'opération.

Comme la bonne marche de l'analyse est intimement liée à certaines mesures de précaution qui sont généralement négligées dans les premières expériences, nous pensons qu'il ne sera point superflu d'indiquer aussi brièvement que possible le mécanisme de l'opération.

Dans une cornue munie d'un col allongé, on laisse écouler une solution concentrée contenant le borate exactement pesé, quelques gouttes d'une dissolution de coralline et la quantité d'acide acétique nécessaire pour aciduler légèrement le mélange. Ceci fait, on porte l'appareil dans un bain de paraffine chauffé à 135° environ et on distille jusqu'à siccité. On ajoute alors par l'ouverture de la cornue 10 centimètres cubes d'alcool méthylique, puis on dessèche de nouveau par distillation. Cette manipulation est répétée sept fois de suite avec addition de quelques gouttes d'acide acétique à la quatrième introduction d'alcool. Les produits de ces différentes distillations sont dirigés à travers un réfrigérant dans un flacon d'Erlenmeyer où un excès de chaux les absorbe totalement. L'opération achevée, on agite vivement le récipient condenseur et on le tient fermé hermétiquement pendant douze heures environ.

La chaux utilisée pour l'absorption de l'acide borique doit être préalablement chauffée au chalumeau dans une capsule de platine spacieuse jusqu'à constance de poids absolue.

Mais comme pendant les pesées effectuées, le couvercle de la capsule ne peut fermer hermétiquement cette dernière et que le contact avec l'air extérieur peut fausser les résultats, il est nécessaire de se prémunir contre cette cause d'erreur. Dans ce but, et après chaque calcination, le petit vase métallique est introduit dans un flacon de verre bouché à l'émeri. Le dessiccateur de son côté doit posséder une tubulure à robinet que l'on peut mettre en relation avec un tube en U contenant du chlorure de calcium et de la chaux sodée, de manière à permettre, après le refroidissement, la rentrée d'un air dépourvu d'humidité et d'acide carbonique.

La chaux vive ainsi préparée et exactement pesée est introduite avec toutes les précautions nécessaires dans le flacon d'Erlenmeyer où doivent être conduits les produits successifs de la distillation précédente, et où se trouve contenue déjà une certaine proportion d'eau.

L'absorption de l'éther borique une fois terminée, il ne reste plus qu'à procéder à l'évaporation du produit, opération délicate, qui peut durer un jour ou deux, et qui s'effectue au bain-marie à une température inférieure à l'ébullition de l'eau.

Si l'on veut éviter toute déperdition de substance pendant cette concentration, il est prudent de n'ajouter la solution à évaporer que par petites quantités dans la capsule de platine et au fur et à mesure seulement de la réduction de volume de la liqueur. Lorsque la totalité du liquide a été introduite et que la dessiccation semble à peu près terminée, on chauffe le produit quelque temps à feu nu à l'aide d'un brûleur de Bunsen, puis on calcine la masse au chalumeau jusqu'à poids constant. L'augmentation pondérale observée correspond à l'acide borique que la chaux a fixé.

Les résultats obtenus dans ces dosages gravimétriques sont les suivants :

Poids de la subst. en grammes.	B ₂ O ₃ en grammes.	B ₂ O ₃ en pour cent.
0,5285	0,3116	59,07
0,4123	0,2450	59,42
0,3200	0,1895	59,22
	Moyenne	59,237

Le dosage de l'eau de cristallisation du borate a été effectué suivant deux méthodes différentes, dont une seule a fourni des résultats satisfaisants.

Dans la première, on se sert d'un tube en verre peu fusible, dit tube à combustion, dans lequel on introduit sur une longueur de quinze centimètres environ de la chaux vive, que l'on soumet, ainsi que le reste du tube, à la température du rouge vif. Cela fait, on glisse dans l'intérieur de l'appareil une nacelle de porcelaine contenant la substance pesée, et on fait circuler à travers le tube de verre un courant d'air soigneusement desséché. L'eau qui se dégage sous l'influence de la chaleur est recueillie dans un tube à chlorure de calcium préalablement taré.

Les chiffres obtenus dans ce cas ont toujours été trop faibles et non concordants entre eux, et il est probable que dans ces conditions le sel a retenu une dernière molécule d'eau de cristallisation.

Le second procédé nous a conduit à de bien meilleurs résultats. Dans celui-ci, nous nous sommes contenté de mélanger le borate avec une certaine proportion de chaux

vive chauffée jusqu'à poids constant. Ces deux substances ayant été pesées avant et après l'opération, la différence de poids observée devait représenter, après calcination, la quantité d'eau qui s'était dégagée.

Il est nécessaire dans cette méthode de dosage, de procéder avec précaution au mélange du borate avec la chaux vive. A cet effet, il est bon de placer au fond du creuset une première couche de chaux, puis un mélange intime de cette substance avec le borate, puis finalement une dernière couche de chaux. On se sert également dans ce cas d'un flacon à peser hermétiquement clos par un bouchon rodé à l'émeri.

Atterberg détermina la teneur en eau de son borate en dissolvant simplement une quantité pesée de ce dernier, et, après avoir ajouté un demi-équivalent de carbonate potassique, en chauffant au rouge le produit d'évaporation.

Nous avons également essayé de notre côté une autre méthode, qui ne nous a pas donné de bons résultats. Cette dernière consistait à déshydrater à l'aide d'une température de 200°, cinq grammes d'oxyde de plomb jaune finement pulvérisé. La substance ainsi rendue anhydre était mélangée avec le borate, et chauffée jusqu'au rouge sombre dans un creuset de porcelaine. Mais il ne fut pas possible dans cette détermination d'obtenir des chiffres constants, et il est à supposer que le protoxyde de plomb employé ne possédait pas des propriétés basiques assez énergiques pour retenir l'acide borique à cette haute température.

Les résultats que nous avons obtenus pour la détermination de l'eau du borate sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Poids de la subst. en grammes.	Eau en grammes.	Eau en pour cent.
0,3214	0,097 229	30,255
0,4000	0,121 035	30,26
0,2987	0,090 402	30,26
		Moyenne 30,258

En rassemblant les chiffres trouvés dans les différents dosages pour la soude, l'acide borique et l'eau de cristallisation de ce sel, on peut constater que leur somme donne un résultat très rapproché de 100 :

Na ₂ O	10,52 %
B ₂ O ₃	59,24 %
H ₂ O	30,26 %
Total	100,02 %

Détermination de la formule atomique et discussion de l'analyse.

En procédant suivant les résultats fournis par l'analyse et selon les règles usuelles, à la détermination de la formule atomique de ce borate, nous ne fûmes pas peu surpris d'arriver à un décaborate, alors que nos prévisions penchaient en faveur d'un octoborate sodique. Chiffres en mains, nous devions renoncer décidément dans ce cas à la formule de Laurent. Celle d'Atterberg, au contraire, se trouvait tout à fait confirmée par nos observations.

En multipliant par six les nombres représentant le pour cent d'oxyde de sodium, d'acide borique et d'eau de

crystallisation du borate considéré, nous obtenons une nouvelle série de trois nombres :

Na ₂ O	10,52	63,12
B ₂ O ₃	59,24	355,44
H ₂ O	30,26	181,56

Ceux-ci, divisés à leur tour par les poids moléculaires respectifs de ces substances, fournissent les chiffres 1, 5 et 10 qui représentent le rapport suivant lequel sont combinés l'oxyde de sodium, l'acide borique et l'eau dans la molécule du décaborate.

63,12	:	62	=	1 Na ₂ O
355,44	:	69,8	=	5 B ₂ O ₃
181,56	:	18	=	10 H ₂ O

En additionnant enfin les trois nombres 62, 349 et 180, qui correspondent à un Na₂O, 5 B₂O₃ et 10 H₂O, on obtient la grandeur numérique 591, qui représente le poids de l'édifice moléculaire total de la combinaison.

1 Na ₂ O	=	62
5 B ₂ O ₃	=	349
10 H ₂ O	=	180
P. M.	=	<u>591</u>

Quant à la formule du sel on peut l'écrire de trois manières différentes :

Na ₂ O. 5 B ₂ O ₃	+	10 H ₂ O
Na ₂ B ₁₀ O ₁₆	+	10 H ₂ O
NaB ₃ O ₈	+	5 H ₂ O

La formule du décaborate ou pentaborate étant fixée, il est intéressant d'établir un rapprochement entre les résul-

tats provenant des analyses et les chiffres exigés par la théorie. Ce parallèle nous montre une parfaite concordance entre ces derniers et les déductions expérimentales.

	Calculé	Trouvé
Na ₂ O	10,49	10,52
B ₂ O ₃	59,05	59,24
H ₂ O	30,46	30,26
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,02

Les chiffres un peu trop élevés obtenus pour la soude et l'acide borique, ainsi que le résultat trop faible fourni par le dosage d'eau, peuvent être attribués au fait que le sel, par la dessiccation prolongée qu'il a dû subir à l'air libre, a pu perdre une partie de son eau de cristallisation sous l'influence d'une efflorescence légère.

APPENDICE

Avant de terminer cette première partie de notre travail, nous désirons exposer ici quelques études complémentaires que nous avons entreprises sur la solubilité du pentaborate de potasse.

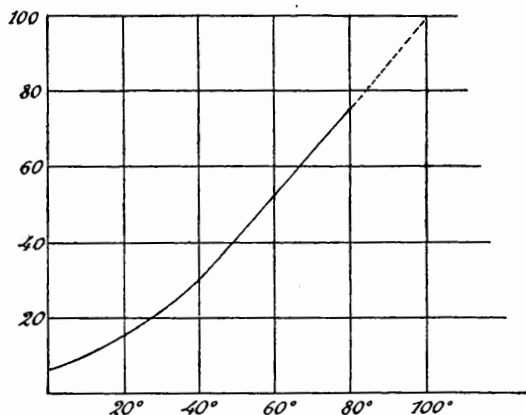
Ces recherches ont eu pour but d'établir d'abord l'aptitude éminemment grande de ce corps à se dissoudre dans l'eau, et à rechercher ensuite au moyen d'une courbe géométrique si, aux différentes températures comprises entre 0 et 100°, le nombre de molécules d'eau de cristallisation du sel n'était pas le même, ou s'il se trouvait au contraire rigoureusement invariable.

Or, d'après les résultats fournis par l'expérimentation, c'est-à-dire d'après une courbe à marche continue et ana-

logue à celle des tensions de vapeurs, il nous a été permis de prouver que le sel à dix molécules d'eau était uniformément le même à toutes les températures.

Nous ne nous permettons pas toutefois de considérer les résultats obtenus comme définitifs, étant donné la pénurie de substance dans laquelle nous nous sommes trouvé pour ces essais, et les causes d'erreur qui ont pu se glisser au cours des manipulations par suite de la solubilité considérable du corps et de sa tendance marquée à donner naissance à des solutions sursaturées. Les chiffres auxquels nous sommes arrivé sont les suivants :

Température :	0°	20°	40°	60°	80°
Solubilité :	9,16	16,92	29,12	52,08	75,80



Dans cette construction géométrique, les degrés de température sont inscrits de vingt en vingt unités sur les abscisses, les quantités de substance en pour cent se trouvent sur les ordonnées.

DEUXIÈME PARTIE

SUR LES BORATES DE BARYUM, DE CALCIUM ET D'ARGENT, ET SUR LES PENTABORATES DE POTASSIUM ET D'AMMONIUM

Borates alcalino-terreux et borate d'argent.

Nous nous sommes proposé dans ce chapitre d'établir les relations quantitatives qui se manifestent entre les combinaisons mises en présence, lorsqu'on précipite la solution d'un pentaborate au moyen d'un sel quelconque d'un métal lourd ou alcalino-terreux. Nous avons choisi pour ces recherches le chlorure de baryum, le chlorure de calcium, et le nitrate d'argent comme réactifs, les précipités obtenus avec ces substances paraissant éminemment appropriés au but que nous nous étions tracé. Nous avons laissé de côté le fer et le plomb, ainsi que d'autres métaux dont les combinaisons auraient donné naissance à des sels doubles plus difficiles à étudier.

Il s'agissait moins pour nous, dans ce travail, de fixer la formule exacte de ces précipités avec le nombre de leurs molécules d'eau de cristallisation, que d'établir les quantités maxima d'acide borique susceptibles d'entrer en combinaison avec une même quantité de baryum, de calcium ou d'argent. Les résultats auxquels nous sommes parvenu nous ont montré qu'il n'était possible, en

aucun cas, de dépasser la teneur en bore des hexaborates. L'hexaborate d'argent, en vertu du caractère basique faible de son métal, se transforme peu à peu par le simple lavage en monoborate, pour donner en fin de compte, par décomposition complète, un dépôt d'oxyde d'argent pulvérulent.

Nous avons procédé de la manière suivante dans toutes les précipitations qu'il nous a été donné d'effectuer :

Une quantité de pentaborate sodique pesée au centigramme près est dissoute dans l'eau, de façon à former une solution saturée à froid. On y verse alors une liqueur au même degré de concentration et renfermant une quantité équivalente d'un précipitant quelconque. L'inverse ne doit pas avoir lieu, car il est nécessaire que l'acide borique jusqu'au dernier moment existe en excès dans le mélange. Le précipité ainsi obtenu est filtré à la trompe et divisé en deux parties, dont l'une est séchée directement, tandis que la seconde n'est abandonnée à la dessiccation qu'après avoir été lavée une dizaine de fois avec de l'eau froide. Les deux portions sont laissées à l'air libre jusqu'à constance de poids.

Pour l'analyse de ces différentes combinaisons, on s'est borné, en vue d'éviter une perte de temps, à doser les quantités d'eau et de base, et à déterminer par différence la teneur en acide borique (sauf pour les borates d'argent).

1. SEL DE BARYUM.

Une solution saturée à froid de dix grammes de borate de soude $B^3O^3Na + 5 H^2O$, est décomposée à l'aide de 4,13 gr. de chlorure de baryum dissous dans l'eau, en ayant soin d'agiter le mélange pendant l'opération. Il se

forme un précipité blanc amorphe, ressemblant à de l'em-
pois, et qu'il est difficile de soumettre au lavage. On fait,
ainsi qu'il a été dit précédemment, deux parts différentes
que l'on dessèche et analyse séparément.

Précipité non lavé.

Dosage de baryum.

1. 0,8260 gr. de substance ont donné 0,1439 gr. BaSO₄
= 0,0945 gr. BaO = 11,44 % BaO.

2. 0,9116 gr. de substance ont donné 0,1589 gr. BaSO₄
= 0,1043 gr. BaO = 11,44 % BaO.

Dosage d'eau.

1. 0,5378 gr. de substance ont donné 0,3744 gr. H₂O =
69,61 % H₂O,

2. 0,5222 gr. de substance ont donné 0,3630 gr. H₂O =
69,51 % H₂O.

Composition centésimale.

BaO	=	11,44 %
H ₂ O	=	69,56 %
B ₂ O ₃	=	19,00 % (Par différence.)
		<hr/>
		100,00

Précipité lavé.

Dosage de baryum.

1. 0,4010 gr. de substance ont donné 0,0605 gr. BaSO₄
= 0,0397 gr. BaO = 9,90 % BaO.

2. 0,3855 gr. de substance ont donné 0,0594 gr. BaSO₄
= 0,0390 gr. BaO = 9,88 % BaO.

Dosage d'eau.

1. 0,5464 gr. de substance ont donné 0,4170 gr. H_2O = 76,32 % H_2O .

2. 0,6890 gr. de substance ont donné 0,5271 gr. H_2O = 76,50 % H_2O .

Composition centésimale.

BaO	=	9,89 %
H_2O	=	76,41 %
B_2O_3	=	13,70 % (Par différence.)
		100,00

Si l'on rapproche maintenant les résultats obtenus, en rapportant à 10 parties d'oxyde de baryum les quantités d'acide borique trouvées, nous obtenons le tableau comparatif suivant :

Borate de baryum non lavé.

Trouvé	Calculé pour un octoborate.
Pour 10 BaO	Pour 10 BaO
B_2O_3 = 16,61	B_2O_3 = 18,30

Borate de baryum lavé.

Trouvé	Calculé pour un hexaborate.
Pour 10 BaO	Pour 10 BaO
B_2O_3 = 13,85	B_2O_3 = 13,73

L'interprétation de ces résultats ne présente aucune difficulté. Le précipité obtenu en traitant par le chlorure de baryum une solution de pentaborate sodique est bien un hexaborate de baryum, comme le prouvent suffisamment les chiffres obtenus dans l'analyse du sel lavé.

Si avec le borate non lavé les quantités d'acide borique trouvées ont été supérieures à la théorie, il faut en attribuer la cause au fait que cette substance tenace et glutineuse a dû forcément retenir dans sa masse une certaine proportion d'acide borique.

Sel de calcium.

On dissout 20 gr. de borate de soude $B_3O_3Na + 5 H_2O$ dans l'eau de manière à obtenir une solution saturée à froid, puis on y verse une liqueur également concentrée et renfermant 7,41 gr. de chlorure de calcium. Le précipité blanc qui se forme laisse voir sous le microscope des grumeaux translucides à apparence cristalline. Plus facile à laver que le sel de baryum, le borate de calcium est doué d'une solubilité relativement grande dans l'eau froide.

Le précipité soumis au lavage a été seul analysé.

Borate de calcium lavé.

Dosage de calcium.

1. 0,7921 gr. de substance ont donné 0,1633 gr. $CaO = 20,61\%$ CaO .

2. 0,6689 gr. de substance ont donné 0,1393 gr. $CaO = 20,82\%$ CaO .

Dosage d'eau.

1. 0,2949 gr. de substance ont donné 0,0954 gr. $H_2O = 32,35\%$ H_2O .

2. 0,3825 gr. de substance ont donné 0,1241 gr. $H_2O = 32,45\%$ H_2O .

Composition centésimale.

CaO	=	20,715 %
H ₂ O	=	32,40 %
B ₂ O ₃	=	46,885 % (Par différence.)
		100,00

En comparant les chiffres obtenus on arrive aux résultats suivants :

Trouvé	Calculé pour	
	Sesquiborate.	Tétraborate.
	2 CaO. 3 B ₂ O ₃	CaO. 2 B ₂ O ₃
Pour 10 CaO	Pour 10 CaO	Pour 10 CaO
B ₂ O ₃ = 22,63	B ₂ O ₃ = 18,71	B ₂ O ₃ = 24,94

L'interprétation de l'analyse est un peu plus compliquée que dans le cas précédent. On voit que les chiffres trouvés occupent une place intermédiaire entre ceux qui correspondraient à un sesquiborate et ceux qu'exigerait un tétraborate. Il est probable qu'il se forme ici comme précédemment, et au début de la double décomposition, un hexaborate calcique. Mais ce sel relativement soluble subit sans doute une dissociation partielle qui a pour effet de permettre à une partie de l'acide borique d'être entraînée par les eaux de lavage.

Sel d'argent.

Dix grammes de borate de soude B₅O₈Na + 5 H₂O en liqueur saturée froide sont traités avec 5,75 gr. de nitrate d'argent cristallisé en solution concentrée. Il se dépose dans

ces conditions un précipité blanc floconneux qui se transforme lentement en présence de la lumière. Une mince couche noire d'oxyde d'argent se laisse voir en effet à la surface du produit lorsqu'il a été jeté sur le filtre et lavé plusieurs fois.

Les analyses du sel d'argent diffèrent des précédentes en ce sens que l'on effectue les dosages d'argent et d'acide borique (méthode de Gooch) et que l'on calcule l'eau de cristallisation par différence.

Borate d'argent non lavé.

Dosage d'argent.

1. 0,5468 gr. de substance ont donné 0,2629 gr. AgCl = 38,87 % Ag_2O .

2. 0,4688 gr. de substance ont donné 0,2255 gr. AgCl = 38,88 % Ag_2O .

Dosage d'acide borique.

1,2184 gr. de substance ont donné 0,4742 gr. B_2O_3 = 38,92 % B_2O_3 .

Composition centésimale,

Ag_2O	=	38,875 %
B_2O_3	=	38,92 %
H_2O	=	<u>22,205 %</u> (Par différence.)
		100,00

Borate d'argent lavé.

Dosage d'argent.

1. 0,3257 gr. de substance ont donné 0,2404 gr. AgCl = 59,67 % Ag_2O .

2. 0,3023 gr. de substance ont donné 0,2235 gr. AgCl =
59,76 % Ag₂O.

Dosage d'acide borique.

1,1160 gr. de substance ont donné 0,1985 gr. B₂O₃ =
17,79 % B₂O₃.

Composition centésimale.

Ag ₂ O	=	59,715 %
B ₂ O ₃	=	17,79 %
H ₂ O	=	22,495 % (Par différence.)
		<hr/>
		100,00

La comparaison des chiffres obtenus par les analyses pour l'oxyde d'argent et l'acide borique est établie dans le tableau ci-dessous :

Borate d'argent non lavé.

Trouvé	Calculé pour un hexaborate
Pour 10 Ag ₂ O	Pour 10 Ag ₂ O
B ₂ O ₃ = 10,01	B ₂ O ₃ = 10,01

Borate d'argent lavé.

Trouvé	Calculé pour un monoborate
Pour 10 Ag ₂ O	Pour 10 Ag ₂ O
B ₂ O ₃ = 2,98	B ₂ O ₃ = 3,01

Il est facile de déduire de l'examen de ces résultats que le précipité non lavé correspond à un hexaborate, tandis qu'il faut attribuer à la substance soumise au lavage la formule d'un monoborate. Le traitement à l'eau a donc pour effet d'enlever au sel la majeure partie de l'acide borique.

Pentaborate de potasse.

Après avoir étudié le pentaborate sodique, il paraissait intéressant d'étendre ces premières recherches au pentaborate de potassium et au sel correspondant d'ammonium. Cette nouvelle investigation semblait d'autant plus nécessaire qu'aucune formule définitive n'était encore sûrement établie.

En ce qui concerne le pentaborate de potassium $5 B_2O_3 \cdot K_2O + 8 H_2O$? on trouve dans l'ouvrage d'Atterberg les renseignements suivants :

Cette substance se présente sous la forme d'octaèdres rhombiques que l'on obtient en évaporant un mélange de potasse et d'acide borique en solution. A la température ordinaire, ce sel se dépose à l'état de tables ou de prismes. Il perd six molécules d'eau à 100° et en retient une dernière à 200° . Il fond au rouge et donne une masse vitreuse par refroidissement. Ce sel paraît identique avec l'hexaborate. Le borate $\frac{24}{5}$ est probablement le triborate de Laurent.

Préparation et propriétés.

Nous avons suivi pour la préparation de ce sel de potasse les données d'Atterberg. Dans ce but, nous avons dissous 220 gr. d'acide borique dans quatre litres d'eau environ et, après addition de 36 gr. de potasse caustique solide, nous avons chauffé quatre heures au bain-marie, à une température un peu inférieure à l'ébullition de l'eau. Au bout de ce temps, la liqueur fortement concentrée a été filtrée et abandonnée à la cristallisation dans un endroit frais. En l'espace de quelques heures seulement, le récipient s'est

rempli d'octaèdres durs à éclat vitré, qui semblaient appartenir au système orthorhombique et qui étaient accolés deux à deux. Chauffés sur une lame de platine, ils décrépitaient en perdant leur eau de cristallisation, et fondaient finalement à la température du rouge en laissant une masse vitreuse par refroidissement. Le sel obtenu présentait en outre une solubilité beaucoup plus faible que la combinaison sodique correspondante.

Les premiers cristaux déposés dans le sein de la solution ont été utilisés soit pour l'analyse, soit pour des déterminations cristallographiques.

Quant aux eaux-mères, elles ont été concentrées une seconde fois, et les cristaux qu'elles ont abandonnés par refroidissement ont été mis de côté.

Le volume de la solution a été de nouveau réduit au bain-marie, les cristaux déposés ont été sortis de la liqueur, et le même cycle d'opérations a été répété, jusqu'à ce que les feuillettes d'acide borique aient commencé à cristalliser.

Ce que l'on vient de voir prouve qu'il s'est formé quantitativement un pentaborate potassique, et qu'aucun autre sel plus riche en acide borique n'a pris naissance dans la réaction.

On peut constater par ce qui précède que les solutions du pentaborate de potassium cristallisent beaucoup plus vite par le refroidissement que celles du sel de sodium.

La substance, obtenue par cristallisation rapide, a été filtrée à la trompe, soigneusement lavée à l'eau froide et plusieurs fois recristallisée. Elle a fourni alors à l'analyse des chiffres correspondant à $5 \frac{1}{2}$ molécules d'eau, tandis que le produit formé par cristallisation prolongée a accusé 8 molécules à chaque dosage.

Les échantillons de la substance destinés à l'analyse ont été abandonnés à l'air libre et à l'abri des poussières atmosphériques jusqu'à parfaite constance de poids. Les dosages effectués ont été celui de la potasse par titration avec l'acide chlorhydrique, et celui de l'eau par le procédé déjà employé pour le pentaborate sodique. Quant à la teneur en acide borique, elle a été calculée par différence.

Analyse du sel lentement cristallisé.

Dosage de potassium.

1. 1,0738 gr. de substance ont exigé 22,30 cm³ HCl = 16,10 % K₂O.

2. 1,0907 gr. de substance ont exigé 22,65 cm³ HCl = 16,15 % K₂O.

Dosage d'eau.

1. 0,6804 gr. de substance ont donné 0,1667 gr. H₂O = 24,50 % H₂O.

2. 0,7418 gr. de substance ont donné 0,1814 gr. H₂O = 24,45 % H₂O.

Trouvé	Calculé
K ₂ O = 16,125 %	K ₂ O = 16,06 %
H ₂ O = 24,475 %	H ₂ O = 24,51 %
B ₂ O ₃ = <u>59,400 %</u>	B ₂ O ₃ = <u>59,43 %</u>
100,00	100,00 %

Analyse du sel rapidement cristallisé.

Dosage d'eau.

1. 0,2655 gr. de substance ont donné 0,0491 gr. H₂O = 18,49 % H₂O.

2. 0,2587 gr. de substance ont donné 0,0471 gr. H_2O = 18,21 % H_2O .

Calculé pour $\text{B}_{10}\text{O}_{16}\text{K}_2 + 5 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	Trouvé
K_2O = 17,37 %	
B_2O_3 = 64,38 %	
H_2O = 18,25 %	H_2O = 18,35 %

Pentaborate d'ammonium.

Les données que l'on trouve dans les résumés du travail d'Atterberg sur le pentaborate d'ammonium se bornent au vague renseignement suivant :

Le pentaborate ammoniacal $5 \text{B}_2\text{O}_3 (\text{NH}_4)_2\text{O} + 8 \text{H}_2\text{O}$? cristallise comme le sel potassique.

Préparation et propriétés.

Pour obtenir ce sel, on dissout 100 gr. d'acide borique dans un litre à un litre et demi d'eau, on verse la liqueur dans une capsule de porcelaine, et on ajoute 200 centimètres environ d'une solution d'ammoniaque à 8 %. Cela fait, on chauffe trois à quatre heures au bain-marie, on filtre et on laisse refroidir. Au bout de quelques heures seulement le liquide abandonne des cristaux analogues à ceux du sel de potassium, mais plus volumineux et présentant des juxtapositions particulières.

Nous avons procédé dans ce cas au même mode de cristallisation que pour la combinaison précédente, c'est-à-dire que nous avons épuisé les eaux-mères jusqu'au moment où l'acide borique commençait à se déposer.

Les cristaux de pentaborate d'ammonium étaient gros et bien formés. Quelques-uns atteignaient jusqu'à un cen-

timètre de diamètre. Ils étaient transparents et possédaient l'éclat vitré, en même temps qu'une saveur désagréable. Dissous dans l'eau chaude ou broyés dans un mortier, ils répandaient une odeur ammoniacale très prononcée.

Un échantillon de la substance abandonnée une semaine entière dans un dessiccateur et une quinzaine de jours à l'air libre, n'accusa pas à la pesée une diminution de poids notable au bout de ce temps assez long.

Si l'on chauffe un cristal sur du papier d'amiante à l'aide d'une petite flamme, il s'écoule un intervalle assez grand avant que la substance primitivement transparente devienne opaque et fonde. Les cristaux conservés à l'air libre ne s'effleurissent qu'au bout d'une période assez longue, probablement par déperdition d'une certaine proportion d'ammoniaque.

Les échantillons de substance consacrés à l'analyse, ainsi que ceux qui devaient servir aux déterminations cristallographiques, avaient une seule et même origine.

Le dosage d'ammoniaque a été effectué par titration au moyen de l'acide chlorhydrique et du méthylorange comme indicateur, celui de l'acide borique par calcination du sel avec un excès de chaux vive. L'eau a été simplement calculée par différence.

La détermination quantitative de la teneur en acide borique doit être faite avec la plus grande précaution, car deux causes d'erreur capitales peuvent intervenir au cours de la manipulation. Il est possible en premier lieu qu'une certaine proportion d'ammoniaque se volatilise. Il se peut également qu'une petite quantité d'acide borique soit entraînée avec l'ammoniaque si l'on chauffe trop rapidement ou si les couches de chaux qui enveloppent la substance ne sont pas suffisamment épaisses.

Analyse du décaborate d'ammonium.

Dosage d'ammoniaque.

1. 1,1447 gr. de substance ont exigé 25,40 cm³ HCl = 0,109188 gr. (NH₄)₂O = 9,54 % (NH₄)₂O.

2. 1,3415 gr. de substance ont exigé 29,76 cm³ HCl = 0,127931 gr. (NH₄)₂O = 9,54 % (NH₄)₂O.

Dosage d'acide borique.

1. 0,6806 gr. de substance ont donné 0,4250 gr. B₂O₃ = 62,44 % B₂O₃.

2. 0,4203 gr. de substance ont donné 0,2665 gr. B₂O₃ = 63,41 % B₂O₃.

3. 1,1308 gr. de substance ont donné 0,7182 gr. B₂O₃ = 63,51 % B₂O₃.

Composition centésimale.

Trouvé	Calculé pour B ₁₀ O ₁₆ (NH ₄) ₂ + 8 H ₂ O
(NH ₄) ₂ O = 9,54 %	(NH ₄) ₂ O = 9,55 %
B ₂ O ₃ = 63,46 %	B ₂ O ₃ = 64,00 %
H ₂ O = <u>27,00 %</u> (Par différence.)	H ₂ O = <u>26,45 %</u>
100,00	100,00

Dosage d'acide borique dans le pentaborate de potassium par distillation simple du sel avec l'alcool méthylique.

En établissant un rapprochement entre la teneur plutôt considérable des pentaborates en acide borique et le caractère faiblement acide de cette combinaison, nous avons été conduit à imaginer une modification de la méthode de

Gooch consistant à essayer d'obtenir la départ d'une partie de l'acide borique en chauffant le borate avec de l'alcool méthylique sans adjonction d'aucun acide.

Au point de vue expérimental nous nous sommes conformé absolument aux conditions de la méthode ordinaire, et, après avoir introduit le sel desséché et pulvérisé dans une cornue de verre, nous avons ajouté l'alcool méthylique et nous avons soumis le produit à la distillation.

Dans un autre essai, nous avons modifié légèrement la marche de l'opération en introduisant entre la deuxième et la troisième portion d'alcool méthylique, dix centimètres cubes d'eau dans l'appareil distillatoire. De cette manière, une quantité plus considérable d'acide borique s'est dégagée et nous avons alors pensé qu'il serait possible ainsi de retrouver dans les résidus l'hexa ou l'octoborate jusqu'ici problématiques.

Dans l'essai effectué sans addition d'eau, la proportion d'acide borique restante correspond assez bien à celle qu'exigerait un hexaborate.

Distillation avec addition d'eau.

1,3385 gr. de substance ont donné 0,4104 gr. B_2O_3 = 30,66 % B_2O_3 .

Distillation sans addition d'eau.

1,9934 gr. de substance ont donné 0,4744 gr. B_2O_3 = 23,21 % B_2O_3 .

Détermination de la solubilité du pentaborate de potassium et du pentaborate d'ammonium.

On fait une solution saturée à froid de chacun de ces sels et on l'introduit dans un ballon de 50 cm³ qui a été

préalablement pesé vide et plein d'eau à 24°. Après avoir pris le poids du récipient rempli de la solution saline, on titre la teneur de cette dernière avec de l'acide chlorhydrique normal sur un échantillon de 20 cm³. La densité de la liqueur ayant été fixée par les pesées précédentes, il est facile de calculer la quantité de sel dissous dans 100 gr. de la solution examinée.

Poids du ballon rempli d'air	=	20,3571 gr.	
» de 50 cm ³ d'air à 24° et 730 mm.	=	0,0571 »	
» du ballon vide	=	20,3000 gr.	
» » + Eau à 24°	=	70,2348 »	
» » + Borate de Pot. à 24°.	=	71,3530 »	
» » + Borate d'NH ₄ à 24°	=	72,3868 »	
Pentaborate potassique.		Pentaborate ammoniacal.	
20 cm ³ de borate exigent		20 cm ³ de borate exigent	
17,80 HCl décime.		42,71 HCl décime.	
100 gr. de solution ren-		100 gr. de solution ren-	
ferment à 24° et 730 mm.		ferment à 24° et 730 mm.	
4,4028 gr. pentaborate po-		8,7056 gr. pentaborate am-	
tassique.		moniacal,	
1 Lit. de solution contient		1 Lit. de solution contient	
à 24° et 730 mm. 43,223 gr.		à 24° et 730 mm. 82,7386 gr.	
Densité à 24° et 730 mm.		Densité à 24° et 730 mm.	
2,0676.		2,0703.	
