UNIVERSITÉ DE GENÈVE

Archive ouverte UNIGE
https://archive-ouverte.unige.ch

Thèse 1896

Open Access

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

Recherches sur les oxydes du tungstène

Desi, Enri D.

How to cite

DESI, Enri D. Recherches sur les oxydes du tungstène. Doctoral Thesis, 1896. doi: 10.13097/archive-ouverte/unige:27205

This publication URL: https://archive-ouverte.unige.ch/unige:27205
Publication DOI: 10.13097/archive-ouverte/unige:27205

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

RECHERCHES

SUR LES

OXYDES DU TUNGSTÈNE

La Faculté des sciences autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

G. OLTRAMARE, DOYEN.

Genève, le 5 Novembre 1895.

RECHERCHES

SUR LES

OXYDES DU TUNGSTÈNE

DISSERTATION

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

ENRI D. DESI

GENÈVE
IMPRIMERIE W. KÜNDIG & FILS

1896

A Monsieur le Professeur Charles Græbe

Hommage respectueux
d'estime et de reconnaissance.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici ma sincère reconnaissance à Monsieur le Professeur Græbe pour la bienveillance et l'intérêt qu'il a eu la bonté de me témoigner durant mes travaux à l'Université de Genève.

EN. D. DESI.

A Monsieur le Professeur Edgard F. Smith

Témoignage de ma gratitude
et de mon profond respect.

Ce travail a été fait à l'Institut de Chimie de l'Université de Pennsylvanie, à Philadelphie.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Dr Ed. F. Smith, directeur de l'Institut, qui m'a fourni toutes les facilités possibles et qui a mis à ma disposition un laboratoire spécial.

Je le remercie infiniment des précieux conseils qu'il a bien voulu me donner et de l'intérêt qu'il a toujours manifesté au progrès de mes recherches.

EN. D. DESI.

RECHERCHES SUR LES OXYDES DU TUNGSTÈNE

L'année passée, pendant un travail sur la détermination du poids atomique du tungstène, en réduisant l'acide tungstique au moyen de l'hydrogène, j'observais avec grande attention l'action de l'hydrogène à différentes températures, action qui se manifestait par les différentes couleurs que prenait la substance dans la nacelle.

Désirant connaître les corps qui se formaient ainsi, j'ai étudié dans la littérature ce qui concernait ce métal, mais, à mon grand désappointement, je ne trouvai pas beaucoup d'informations à ce sujet; quoique un très grand nombre de ses sels fussent étudiés, les combinaisons avec l'oxygène ont été complètement négligées; le peu de données n'étant que le résultat de quelques expériences qualitatives.

Comme les oxydes des autres métaux de ce groupe CrO, Cr_3O_4, Cr_2O_3, CrO_2, CrO_3; MoO, Mo_2O_5, Mo_3O_8, Mo_5O_{12}, MoO_3; U_3O_4, U_3O_2, UO, U_2O_3, U_3O_8, U_3O_4, U_4O_5, sont bien connus et définis, il me parut important d'étudier ceux du tungstène et trouver ainsi quelques nouvelles analogies de cet élément avec les autres de ce groupe.

Les oxydes bien définis du tungstène sont:

1° L'acide tungstique TuO_3, ordinairement obtenu en traitant un des minerais par l'eau régale ou en traitant un tungstate par un acide ou en calcinant à l'air le métal.

2° L'oxyde bleu, obtenu par réduction de l'acide tungstique, à basse température, dans un courant d'hydrogène, en prenant la précaution de ne chauffer que jusqu'à la formation de traces d'eau; ce produit correspond à la formule $Tu_2O_5 = TuO_3 . TuO_2$.

M. Malagutti (*Ann. d. Chem.*, IX., p. 273) obtint ainsi un corps d'une composition constante. On peut le préparer aussi par voie humide en traitant un sel soluble de l'acide tungstique par l'acide chlorhydrique

et l'étain; dans ce cas la liqueur prend une belle couleur bleue, due probablement à la présence de l'oxyde en solution dans l'acide chlorhydrique.

3° Le bioxyde de tungstène, TuO_2, substance brune, qu'on obtient en chauffant l'acide tungstique au rouge, dans un courant d'hydrogène ou par voie humide en réduisant un tungstate par l'acide chlorhydrique et le zinc; l'oxyde ainsi obtenu est très oxydable; on ne peut le recueillir sur un filtre ni le laver sans qu'il s'oxyde; même au sein de la liqueur où il a pris naissance, il repasse à l'état d'acide tungstique.

De même que les autres métaux de ce groupe, le tungstène, dont les propriétés ressemblent surtout à celles de molybdène, doit former également plusieurs oxydes intermédiaires.

M. Muthmann (*Liebig's Ann. d. Chem.*, 228, p. 108) a fait une étude assez approfondie des oxydes du molybdène et a réussi à établir définitivement la manière de les préparer ainsi que leur composition. Je reviendrai sur ce sujet dans le courant du présent travail.

PRÉPARATION DE L'ACIDE TUNGSTIQUE PUR

L'acide tungstique du commerce est un produit d'une pureté très douteuse, car même celui provenant des premières maisons et marqué « chimiquement pur » contient invariablement de l'acide molybdique en plus ou moins grande quantité. Il m'a paru donc de première importance de me servir, dans mes recherches, d'un acide tungstique parfaitement pur, afin d'être sûr des réactions qu'on pourrait obtenir.

La préparation de l'acide tungstique pur est bien longue et exige beaucoup de temps et de soins attentifs.

L'acide tungstique du commerce a été traité à chaud avec de l'ammoniaque qui dissout le trioxyde et laisse une assez forte quantité d'impureté non dissoute. La solution ammoniacale, après avoir été concentrée au bain-marie jusqu'au point de cristallisation, a été laissée en repos pendant vingt-quatre heures pour faire cristalliser le métatungstate d'ammonium $[Tu_4 O_{13} (Az H_4)_2 + 8 H_2O]$, qui cristallise en belles aiguilles blanches, insolubles dans l'eau. Après les avoir bien

lavées avec de l'eau distillée, je les traitai avec l'acide chlorhydrique qui décompose le métatungstate d'ammonium en acide tungstique insoluble et en chlorure d'ammonium soluble.

Après avoir lavé l'acide à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, je l'ai fait bouillir pendant plusieurs jours avec de l'eau régale, en changeant fréquemment l'acide épuisé. Après ce traitement, il a acquis une belle couleur jaune; alors je le distribuai dans plusieurs casseroles en porcelaine à moitié remplies d'eau distillée, dans lesquelles je dirigeai un courant de gaz ammoniac jusqu'à saturation complète et dissolution de l'acide tunsgtique. Cette opération a pris plusieurs jours, après quoi, j'ai concentré la solution ammoniacale et j'ai laissé cristalliser le métatungstate d'ammonium.

Quoique préalablement j'eus fait bouillir pendant plusieurs jours l'acide tungstique avec de l'eau régale, pendant la concentration au bain-marie de la solution ammoniacale, il s'est formé un petit précipité brun contenant du fer et de l'acide silicique.

Après avoir transformé ce métatungstate d'ammonium en acide tungstique à l'aide de l'acide chlorhydrique, je l'ai de nouveau fait bouillir avec de l'eau régale pendant un jour et ensuite je l'ai redissout dans l'ammoniaque comme précédemment. Cette opération ayant été faite trois fois, l'acide tungstique devait être assez pur, mais afin d'être tout à fait sûr d'avoir éliminé toutes les impuretés, je l'ai dissout dans du sulfure d'ammonium jaune, en chauffant un peu et en tâchant d'empêcher le contact de l'air autant que possible. Presque toute la quantité de l'acide employé a été dissoute à l'exception d'un tout petit résidu noir.

Cette solution, d'une couleur rouge-brunâtre, contenait le tungstène sous forme de sulfotungstate d'ammonium [$Tu\,S_4\,(Az\,H_4)_2$], de laquelle j'ai précipité le sulfure de tungstène [$Tu\,S_3$] par l'acide chlorhydrique. Après avoir bien lavé le précipité, il a été calciné à l'air libre pour former l'acide tungstique.

Pour éviter l'entrée de la poussière dans les creusets, j'ai suspendu au-dessus, de larges couvercles en porcelaine qui ont permis seulement à l'air de rentrer librement.

L'acide tungstique, obtenu dans cette opération, a été redissout dans du sulfure d'ammonium jaune sans laisser cette fois aucun résidu, j'ai répété ensuite le traitement précédent.

J'ai considéré l'acide tungstique obtenu ainsi comme débarrassé de

toute impureté à l'exception de l'acide molybdique qui, malgré toutes les opérations et calcinations, n'avait pas été éliminé.

Pour me convaincre qu'il y était bien présent, j'ai soumis une petite quantité, de cet acide tungstique à la réaction de M. Braun (*Zeits. f. anal. Chem.*, II, p. 36) qui consiste dans l'opération suivante : à la substance dans laquelle on soupçonne la présence du molybdène, on ajoute de l'acide chlorhydrique ou sulfurique et un petit morceau de zinc, pour obtenir seulement un faible dégagement d'hydrogène; en même temps on ajoute quelques gouttes de sulfocyanure de potassium. La moindre trace d'acide molybdique est réduite en sesquioxyde, Mo_2O_3, qui produit une belle couleur cramoisie et d'après M. Braun $\frac{1}{300,000}$ de gramme de molybdène peut être découvert de cette façon.

Dans le cas présent, j'ai dissout une petite quantité de mon acide tungstique dans de l'ammoniaque et j'ai procédé comme le prescrit M. Braun; j'ai obtenu alors une très belle réaction.

Pour séparer le tungstène du molybdène, je me suis servi du procédé de M. Debray (*Comptes rendus,* 1850, XLVI, p. 1098). (*Liebig's Ann. d. Chem.,* 108, p. 250) par lequel on obtient une séparation quantitative comme l'ont démontré MM. Smith et Oberholzer (*Zeits. f. anal. Chem.,* IV, p. 236 et V, p. 280) ainsi que M. Péchard (*Comptes rendus,* CXIV, p. 173).

Le procédé consiste à traiter le mélange des deux acides dans un tube en verre de Bohême, par l'acide chlorhydrique gazeux pur et sec, en chauffant de 250° à 300° C. la partie du tube où se trouve la nacelle. Par réaction de l'acide chlorhydrique sur l'acide molybdique, il se forme de l'oxychlorure de molybdène qui est très volatil. La réaction a lieu suivant l'équation :

$$Mo\,O_3 + 2\,HCl = Mo\,O_3 . 2\,H\,Cl$$

L'acide tungstique au contraire reste inattaqué dans la nacelle.

Alors seulement, étant certain de posséder un produit pur, je pouvais compter que toutes les réactions que j'obtiendrais, seraient dues véritablement au tungstène.

DES OXYDES DU TUNGSTÈNE

I

M. Muthmann *(Liebig's Ann. d. Chem.* Vol. 238 p. 116), ayant obtenu le bioxyde de molybdène, MoO_2, en beaux cristaux violets, en fondant pendant plusieurs heures dans un creuset de platine bien couvert un mélange de 8 gr. de molybdate d'ammonium anhydre, de 7 gr. d'acide molybdique, de 14 gr. de carbonate de potassium fondu et de 7 gr. d'acide borique, j'ai cru, vu la grande analogie du tungstène et du molybdène, que je pourrai obtenir le bioxyde de tungstène en employant le même mélange, mais en prenant les sels de tungstène au lieu de ceux de molybdène.

Après avoir chauffé pendant trois heures et avoir laissé refroidir parfaitement le creuset, je l'ai ouvert, mais j'ai trouvé peu de changement; au milieu du creuset se trouvait une masse blanche, poreuse, et au fond, une petite quantité d'une substance brunâtre, inattaquable par les acides et qui, fortement chauffée dans un creuset en porcelaine, ne change ni d'apparence ni de poids.

Le creuset en platine était fortement endommagé; une seconde expérience le troua dans plusieurs endroits. Un creuset en nickel eut le même sort.

La quantité de la substance brunâtre était trop petite pour pouvoir faire des recherches sur les éléments qui la composaient.

Ne pouvant réussir à obtenir un résultat satisfaisant avec les creusets en métal, j'eus recours à un creuset brasqué et fis le mélange suivant : 9 gr. de tungstate d'ammonium, 7 gr. d'acide tungstique, 21 gr. de carbonate de potassium et 7 gr. d'acide borique, le tout chauffé pendant sept heures au rouge vif dans un fourneau à vent. Après refroidissement complet, je cassai le creuset en deux et trouvai de très beaux cristaux vert clair, ressemblant dans leur structure au chlorure d'ammonium ; mais, après quelques heures, exposés à l'air, ils étaient devenus tout à fait blancs, probablement par absorbtion de l'humidité de l'air.

Si on les traite avec de l'eau, un dédoublement doit avoir lieu, une poudre blanche, amorphe se forme, ne renfermant pas trace de bore,

entièrement insoluble ; traitée par l'acide chlorhydrique, elle devient jaune et en la chauffant sur une feuille de platine, redevient blanche.

La solution aqueuse fut concentrée au bain-marie ; pendant cette opération, il arriva un moment où on obtint un liquide très visqueux, pouvant être étiré en fil, ne pouvant être ni évaporé à siccité ni cristallisé ; c'est une propriété commune à un grand nombre de sels doubles de l'acide borique et de l'acide tungstique. Je diluai ce liquide visqueux avec quelques gouttes d'eau et le plaçai dans le vide au-dessus d'acide sulfurique ; au bout d'une semaine, quelque chose commença à cristalliser et peu de temps après, on pouvait voir de magnifiques petits prismes hexagonaux parfaitement développés, difficilement solubles dans l'eau. A côté de ces cristaux, une substance blanche, amorphe, très soluble dans l'eau se séparait en même temps. J'ai donc séparé ces deux substances, placé la solution, séparée des cristaux hexagonaux, dans le vide et laissé cristalliser. Les mêmes cristaux apparurent ainsi que la substance amorphe, même après plusieurs recristallisations, ce qui indique qu'il doit y avoir un dédoublement de la substance cristallisant en prismes hexagonaux.

Les deux substances contiennent de l'acide tungstique, du bore et du potassium.

Comme mon but n'était pas d'étudier les sels du tungstène, je n'ai pas approfondi les recherches dans ce sens, mais je me réserve ce travail pour plus tard.

II

Action de l'acide sulfurique sur l'acide tungstique à la pression ordinaire.

Dans la plupart des traités de chimie, on trouve mentionné que le tungstène n'est pas attaqué du tout ou du moins très peu, par l'acide sulfurique.

Mon expérience m'a démontré bien le contraire, car j'ai constaté qu'il est fortement attaqué par l'acide sulfurique concentré déjà vers 200° C., mais il est toutefois impossible de le dissoudre complètement même dans l'acide bouillant.

Il y a donc ici une différence notable avec le molybdène qui se dissout complètement dans l'acide sulfurique concentré bien au-dessous de 200° C.

J'introduisis dans une petite fiole du tungstène métallique et j'y ajoutai 35 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. Je chauffai sur une toute petite flamme d'une lampe de Bunsen, juste assez pour entretenir un petit dégagement d'acide sulfureux. Cette opération dura à peu près une heure; lorsque je n'aperçus plus aucun dégagement d'acide sulfureux, je cessai de chauffer. Le liquide était coloré en bleu par une substance en suspension qui se déposait au bout de deux ou trois jours et s'oxydait pour former de l'acide tungstique.

Dans le fond de la fiole, se trouvait un résidu d'une belle couleur bleue foncée. Comme l'eau décompose la solution sulfurique, je lavai rapidement ce résidu avec de l'alcool et ensuite avec de l'éther, en m'efforçant, tant qu'il n'était pas sec, d'éviter le plus possible le contact de l'air.

Dans plusieurs expériences, pendant le traitement du tungstène par l'acide sulfurique concentré, j'introduisis un courant d'acide carbonique; le lavage et le séchage eurent lieu aussi dans une atmosphère d'acide carbonique pour éviter toute oxydation.

Cette substance bleue une fois séchée est très stable, précipite l'argent métallique d'une solution d'azotate d'argent. Si on la traite avec de l'ammoniaque, elle change de couleur, devient grise, cristalline et d'apparence métallique.

De l'apparence, j'avais conclu que ce devait être du tungstène métallique, ce qu'une calcination démontra être juste:

0.1265 gr. substance grise
0.1588 » Tu O_3
0.1259 » Tu
99.53 p. c. Tu.

En traitant la liqueur ammoniacale par l'acide chlorhydrique, il se forme de l'acide tungstique jaune.

Plusieurs calcinations de la substance bleue me donnèrent comme teneur en tungstène en moyenne 92.08 pour cent, ce qui correspond exactement à l'oxyde de tungstène:

Tu O

contenant théoriquement 92 pour cent de tungstène.

J'avais ainsi préparé un nouvel oxyde.

Chauffé, il s'oxyde très rapidement pour former de l'acide tungstique d'un beau jaune.

1re Expérience:

0.0957 gr. substance bleue
0.1114 » Tu O_3
0.0883 » Tu
92.25 p. c. Tu

2me Expérience:

0.1923 gr. substance bleue
0.2232 » Tu O_3
0.1770 » Tu
92.03 p. c. Tu

3me Expérience:

0.2835 gr. substance bleue
0.3292 » Tu O_3
0.2611 » Tu
92.02 p. c. Tu

Ayant déterminé ainsi la teneur en tungstène, j'ai cru qu'il était nécessaire de déterminer aussi la quantité d'oxygène qui s'y trouve. A cet effet, une quantité pesée de l'oxyde fut réduite dans un courant d'hydrogène sec et l'eau résultant de la réduction fut recueillie dans un tube en U, rempli de chlorure de calcium anhydre

2me Expérience:

0.5588 gr. substance bleue
0.0498 » H_2O
0.0437 » O
7.02 p. c. O

Ce qui démontre ainsi nettement que la substance bleue est bien le protoxyde de tungstène.

Si l'on considère l'action de l'ammoniaque sur l'oxyde de tungstène, décomposé par elle en tungstène métallique et en acide tungstique qui se combine immédiatement avec l'ammoniaque pour former un tungstate soluble, il est évident que ce n'est pas un corps simple, formé de l'union d'un atome de tungstène et d'un atome d'oxygène, mais que ce doit être un corps plus compliqué, auquel on pourrait donner la formule suivante :

$$Tu_2O.\ TuO_2$$

et qui correspond donc à l'acide tungsteux.

La solution, provenant du traitement du tungstène par l'acide sulfurique, après deux jours de repos, était incolore et claire; si l'on y

ajoute de l'eau, l'acide tungstique jaune est précipité, sans passer préalablement par les couleurs vertes ou bleues.

En évaporant dans une capsule en platine, au bout de quelque temps, elle prend une couleur brun foncé, presque noire, une consistance sirupeuse; si alors on ajoute de l'eau, il se précipite un corps brun floconneux, extrêmement oxydable. On ne peut recueillir ce précipité sur un filtre ou le laver sans qu'il ne s'oxyde ; même en travaillant avec célérité, il s'oxyde déjà au sein de la liqueur où il a pris naissance, en se transformant en acide tungstique.

La couleur de ce précipité ainsi que la rapidité avec laquelle il s'oxyde me fait croire que cela doit être le bioxyde de tungstène, qui se comporte de la même façon, quand on le prépare par voie humide.

Si l'on continue à évaporer jusqu'à siccité, on obtient une substance presque noire, brillante, amorphe, attirant l'humidité de l'air avec avidité. Elle peut être chauffée jusqu'à 250 C° sans changement. J'ai souvent essayé de préparer une plus grande quantité de cette substance noire, mais les fumées épaisses de l'acide sulfurique en emportent une si grande quantité, qu'il n'en reste jamais assez pour une analyse.

Voulant savoir à quel état d'oxydation se trouvait le tungstène dans la solution d'acide sulfurique, j'en versai 10 cm³ dans 190 cm³ de permanganate de potassium, de titre connu. L'acide tungstique fut précipité et en dosant le permanganate par un sel ferreux, je ne trouvai pas de changement, à l'exception d'une petite différence due à la dilution. Ce qui veut dire que le tungstène était au plus haut degré d'oxydation et formait par conséquent avec l'acide sulfurique, à l'instar du molybdène, l'anhydride sulfo-tungstique, corps composé d'une molécule d'acide tungstique et d'une molécule d'anhydride sulfurique.

$$TuO_3\,SO_3 = SO_2 \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} Tu\,O_2$$

L'anhydride sulfotungstique diffère de celui du molybdène en ce qu'il peut être exposé à l'air sans qu'aucun changement ait lieu, celui du molybdène, au contraire, commence à devenir vert en peu de temps, une réduction ayant lieu.

Si, au lieu d'opérer comme précédemment, à basse température, on traite le tungstène métallique par l'acide sulfurique concentré, en

chauffant au point d'ébulition de ce dernier, il se produit un fort dégagement d'acide sulfureux et deux substances différentes restent en suspension dans le liquide, l'une bleu-verdâtre, l'autre blanche.

Lorsque la réaction est achevée et que le liquide s'éclaircit, on trouve un fort dépôt d'une substance bleu-verdâtre, recouvert d'une couche bleue claire presque blanche, qu'on enlève par un lavage à l'alcool.

Après avoir séparé ces deux substances, la bleu-verdâtre fut bien lavée avec de l'alcool et de l'éther, en y introduisant un courant d'acide carbonique, afin de prévenir toute oxydation.

La teneur en tungstène fut déterminée par calcination.

1re *Expérience :*

0.4796 gr. Substance bleu-verdâtre.
0.5688 » Tu O_3
0.4511 » Tu
94.02 p. c. Tu.

2e *Expérience :*

0.2239 gr. Substance bleu-verdâtre.
0.2644 » Tu O_3
0.2096 » Tu
93.61 p. c. Tu

De ces données, je calcule la formule suivante :

$$Tu_4O_3$$

contenant théoriquement 93.87 p. c. de tungstène.

Dans ce groupe d'éléments, nous ne rencontrons pas d'autre sous-oxyde semblable que celui de l'uranium [U_4O_3] qui a été obtenu par M. Péligot, en traitant une dissolution de sous-chlorure d'uranium [U_4Cl_3] par l'ammoniaque. C'est une substance qui se présente sous forme d'une mousse verte et qui n'est pas très-stable.

J'ai aussi déterminé la quantité d'oxygène qui se trouve dans ce sous-oxyde de tungstène, en le réduisant dans un courant d'hydrogène et en recueillant l'eau formée.

0,5321 gr. substance bleu-verdâtre
0,0358 » H_2O
0,0318 » O
5,97 p. c. O

Ce qui correspond bien à la quantité théorique d'oxygène, 6,13 p. cent.

Ce sous-oxyde est décomposé par l'ammoniaque en tungstène mé-

tallique et en acide tungstique, précipite l'argent métallique d'une solution d'azotate d'argent et est insoluble dans les acides.

La solution sulfurique est incolore et claire et a les mêmes propriétés que celle obtenue à basse température.

III

Action de l'acide sulfurique sur le tungstène, en tube scellé.

La réduction de l'acide sulfurique par le tungstène à la pression ordinaire étant si facile, il était nécessaire de voir quel résultat on obtiendrait en faisant agir ces deux substances dans un tube scellé et à différentes températures.

J'introduisis dans un tube qui fut ultérieurement scellé, un gramme de tungstène métallique et environ 40 cm^3 d'acide sulfurique concentré; puis j'ai chauffé à 105° C. pendant cinq heures, mais, à cette température, presque aucune réaction n'eut lieu. J'élevai donc la température à 150° C. et je l'y maintins pendant sept heures.

Le contenu du tube avait tout à fait changé d'aspect; il y avait un liquide d'un très beau bleu foncé, ainsi qu'une substance de la même couleur, adhérant fortement aux parois du tube. En ouvrant le tube avec précaution, une très grande quantité d'acide sulfureux s'échappa.

La substance bleue fut lavée à l'alcool, ensuite à l'éther, puis séchée à 100° C. dans un courant d'acide carbonique. C'est une poudre d'un bleu foncé, parfaitement homogène, amorphe, précipitant en belles paillettes brillantes, l'argent d'une solution d'azotate d'argent; traitée par l'ammoniaque ou les alcalis, elle est décomposée en tungstène métallique et probablement en acide tungstique qui forme avec l'ammoniaque un tungstate soluble.

Une calcination prouva que la substance grise, ainsi obtenue, était bien du tungstène d'une grande pureté :

0,2115 gr. substance grise
0,2667 » Tu O_3
0,2115 » Tu
100 p. c. Tu

Si, à la solution sulfurique bleue, on ajoute de l'eau, un précipité verdâtre se forme, devenant jaune avec le temps.

La substance bleue, calcinée dans un creuset en porcelaine, s'oxyde

immédiatement pour former de l'acide tungstique d'un beau jaune, d'où la teneur en tungstène fut déduite :

1re *Expérience :*

0,2512 gr. substance bleue
0,2802 » $Tu\ O_3$
0,2221 » Tu
88,44 p. c. Tu

2me *Expérience :*

0,2236 gr. substance bleue
0,2493 » $Tu\ O_3$
0,1977 » Tu
88,41 p. c. Tu

3me *Expérience*

0,2555 gr. substance bleue
0,2848 » $Tu\ O_3$
0,2258 » Tu
88,38 p. c. Tu

Les trois analyses, faites avec de la substance provenant de trois tubes différents, correspondent parfaitement bien à la formule du sesquioxyde de tungstène :

$$Tu_2\ O_3 = Tu\ O.\ Tu\ O_2$$

contenant théoriquement 88,46 p. cent de tungstène.

Pour plus de sûreté, j'ai aussi déterminé la quantité d'oxygène, en réduisant une quantité pesée de substance bleue dans un courant d'hydrogène et en recueillant l'eau formée dans un tube en U, rempli de chlorure de calcium anhydre.

Le tungstène métallique et l'eau qui résultaient de cette réduction, correspondent exactement aux exigences de la formule du sesquioxyde [$Tu_2\ O_3$].

0,4111 gr. substance bleue
0,0533 » H_2O.
0,04739» O.
11,52 p. c. O.
0,3577 gr. Tu.
88,44 p. c. Tu.

Ce nouvel oxyde offre une grande analogie avec le sesquioxyde de soufre [S_2O_3], qui appartient au même groupe du système périodique de M. Mendéléjeff, qui est décomposé par l'eau en soufre, acide

sulfureux et acide sulfurique et qui est également soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur bleue. Ce n'est pas l'eau, mais l'ammoniaque qui décompose le sesquioxyde de tungstène en tungstène et acide tungstique; ce dernier se combine alors avec l'ammoniaque; probablement le bioxyde se forme aussi, mais, étant si peu stable, il s'oxyde instantanément pour former de l'acide tungstique.

L'analogie avec le soufre se fait remarquer par la propriété du sulfite d'argent d'être décomposé par l'eau en argent métallique et acide sulfurique.

Les deux équations suivantes montrent bien l'analogie.

$$Ag_2\,O\,SO_2 + O\,\begin{matrix}H\\H\end{matrix} = 2\,Ag + SO_2\begin{matrix}\diagup OH\\\diagdown OH\end{matrix}$$

$$TuO\,TuO_2 + \begin{matrix}OH\ Az\ H_4\\OH\ Az\ H_4\end{matrix} = Tu + Tu\,O_2\begin{matrix}\diagup O\ (AzH_4)\\\diagdown O\ (AzH_4)\end{matrix} + H_2O$$

On pourrait donc conclure que la formule

$$Tu\,O\,Tu\,O_2$$

représente un tungstite de tungstène.

Le sesquioxyde de tungstène diffère de celui de molybdène qui n'est point attaqué par l'ammoniaque ou les alcalis. Il diffère de celui de chrome qui est inattaquable par l'hydrogène, indécomposable par la chaleur et insoluble dans les acides.

Il fallait ensuite examiner dans ces expériences sur l'action de l'acide sulfurique sur le tungstène métallique, si les différents degrés de température avaient une influence bien marquée.

A cet effet, j'ai pris différents tubes scellés, contenant un gramme de tungstène chacun et différentes quantités d'acide sulfurique et ils furent chauffés entre 170° et 180° C. pendant sept heures. Après ce temps, les tubes contenaient un beau liquide bleu et une substance solide également bleue.

En ouvrant les tubes une grande quantité d'acide sulfureux s'échappa; ayant séparé la liqueur bleue de la substance bleue, je la lavai avec de l'alcool puis avec de l'éther et enfin je séchai à 100° C. dans un courant d'acide carbonique.

Cette substance bleue est plus claire que le sesquioxyde, est soluble dans l'acide sulfurique concentré, précipite l'argent métallique d'une solution d'azotate d'argent; l'ammoniaque la décompose en tungstène métallique et en acide tungstique.

J'ai prouvé par une calcination que la substance grise que l'ammoniaque forme est du tungstène,

0.1311 gr. substance grise
0.1651 » $Tu\,O_3$
0.1309 » Tu
99.85 p. c. Tu

Si on ajoute de l'eau à la solution bleue d'acide sulfurique, on précipite une substance bleu-verdâtre qui devient ensuite jaune par la formation d'acide tungstique.

Cette solution bleue, n'ayant pas été hermétiquement bouchée, après trois semaines, est devenue vert foncé. J'expulsai l'acide sulfureux en solution au moyen de l'acide carbonique, ce qui dura plusieurs heures, ensuite j'ajoutai à 190 cm^3 de permanganate de potasse 5 cm^3 de la solution verte. J'ai déterminé la teneur en tungstène dans 10 cm^3 de la solution en précipitant l'acide tungstique par de l'eau. Des données obtenues, la substance verte qui se trouvait en solution était :

$$Tu_5\,O_{12}$$

M. Muthmann *(loc. cit.)* a obtenu le même oxyde de molybdène [$Mo_5\,O_{12}$], en traitant le molybdène métallique par l'acide sulfurique concentré à basse température et en vase ouvert.

J'ai répété plusieurs fois ces expériences entre 170° et 180° C. et j'ai obtenu chaque fois le même produit. La teneur en tungstène de la substance bleue fut déterminée par calcination :

1re *Expérience :*

0.3651 gr. substance bleue
0.3992 » $Tu\,O_3$
0.3166 » Tu
86.71 p. c. Tu

2me *Expérience :*

0.2644 gr. substance bleue
0.2881 » $Tu\,O_3$
0.2285 » Tu
86.43 p. c. Tu

3me *Expérience :*

0.2837 gr. substance bleue
0.3096 » $Tu\,O_3$
0.2455 » Tu
86.53 p. c. Tu

4me *Expérience :*

0.3271 gr. substance bleue
0.3575 » $Tu\,O_3$
0.2835 » Tu
86.70 p. c. Tu

et avec ces données, je calcule la formule suivante :

$$Tu_5\,O_9 = Tu\,O_3 .\ 2\,Tu_2\,O_3$$

contenant théoriquement 86.47 pour cent de tungstène.

Pour me convaincre de l'exactitude de ces chiffres, j'ai déterminé la teneur en oxygène comme dans les expériences précédentes :

0.4561 gr. substance bleue
0.0690 » H_2O
0.0614 » O
13.46 p. c. O

ce qui correspond très bien avec la quantité d'oxygène exigée par la formule $Tu_5\,O_9$ soit 13.53 pour cent.

La troisième série de ces expériences a été faite à des températures variant de 200° à 250° C.

Les résultats ne furent pas satisfaisants parce que l'on n'obtenait pas des corps bien définis, mais seulement des mélanges de différentes couleurs.

Dans les tubes qui furent soumis à la température de 250° C., on pouvait parfaitement bien discerner de l'acide tungstique jaune. Contrairement à tous les résultats précédents, l'acide sulfurique était incolore et clair, ce qui prouve que des produits plus oxygénés avaient été formés, insolubles dans l'acide sulfurique; car, comme on l'a vu, les oxydes moins riches en oxygène sont solubles dans l'acide sulfurique.

Ces traces d'acide tungstique me firent croire, qu'en chauffant peut-être plus longtemps à une plus haute température, on pourrait arriver à oxyder complètement le tungstène.

J'ai fait l'essai de chauffer pendant quarante heures à 285° C., mais je n'ai obtenu qu'un mélange de toutes couleurs.

IV

Action de l'acide sulfureux sur le tungstène.

Dans une des expériences précédentes, lorsque je fis agir l'acide sulfurique sur le tungstène à la pression ordinaire, quelques grains du

métal adhéraient aux parois du col de la fiole. Lorsque le dégagement d'acide sulfureux commença, j'aperçus que ces grains changeaient de couleur; ils devenaient d'abord verdâtres, puis finissaient par être bleus.

Ceci me suggera l'idée d'essayer l'action de l'acide sulfureux sur le tungstène métallique.

J'introduisis dans un tube en verre de Bohème une petite quantité de tungstène, répandue sur une grande étendue et je fis passer un courant d'acide sulfureux sec, préparé en réduisant l'acide sulfurique par le cuivre.

Après avoir expulsé l'air de l'appareil, je commençai à chauffer un peu, mais aucune réaction n'ayant lieu, j'élevai la température jusqu'au rouge sombre. On pouvait observer qu'une réaction avait lieu lentement et que le métal prenait une couleur bleue. Lorsque toute la masse eut une apparence uniforme bleue, je laissai refroidir dans le courant d'acide sulfureux.

En examinant attentivement cette poudre bleue sous le microscope, j'y vis une assez grande quantité de substance brune qui était probablement du bioxyde de tungstène.

Je fis un grand nombre de ces expériences à différentes températures, mais il y avait toujours formation de deux substances. Pour éviter que la couche inférieure soit plus fortement chauffée que la supérieure, je tournai lentement, mais constamment le tube.

Si on laissait le tube stationnaire pendant l'opération, la plus grande partie de la substance brune se trouvait en bas où la chaleur était la plus intense, tandis qu'au-dessus se trouvait la substance bleue, parsemée de grains bruns.

N'arrivant à aucun résultat satisfaisant par ce procédé, j'essayai l'action de l'acide sulfureux en tube scellé.

D'abord je préparai une solution saturée d'acide sulfureux; le gaz, produit par l'action du cuivre sur l'acide sulfurique, après avoir passé par trois flacons laveurs, fut introduit dans un flacon entouré de glace, contenant de l'eau distillée; je versai le contenu du flacon, qui était d'une consistance gélatineuse, dans un tube contenant du tungstène. Ce tube était aussi maintenu dans la glace, afin de ne pas perdre de l'acide sulfureux; je scellai rapidement le tube, qui, après être revenu à la température de l'air ambiant, fut chauffé à 110° C. pendant dix heures. Après cela, le contenu du tube était vert et une grande

quantité de soufre y était mélangée, provenant de la décomposition de l'acide sulfureux.

Un autre tube fut chauffé à 90° C. pendant le même temps, mais malgré la différence de 20 degrés, le contenu avait la même apparence que celle du premier.

En ouvrant les tubes, l'acide sulfureux s'échappa avec une très grande violence et j'essayai de séparer le soufre de la substance verte par différents moyens mécaniques, le soufre amorphe n'étant pas soluble dans le sulfure de carbone. Ne pouvant réussir ainsi, j'introduisis la substance verte avec le soufre et du sulfure de carbone dans un tube qui fut scellé et chauffé à 110° C. pendant une demi-heure. Cette opération a parfaitement bien réussi, puisqu'il ne restait aucune trace de soufre libre, tout ayant été dissout dans le sulfure de carbone.

La substance verte, n'ayant aucunement changé d'apparence, fut bien lavée avec de l'eau distillée, de l'alcool et de l'éther et enfin séchée dans une atmosphère d'acide carbonique.

La teneur en tungstène fut déterminée en calcinant à l'air une quantité pesée de la substance :

1re Expérience :

0.2625 gr. substance verte
0.2649 » TuO_3
0.2100 » Tu
80.09 p. c. Tu

2me Expérience :

0.5012 gr. substance verte
0.5065 » TuO_3
0.4017 » Tu
80.14 p. c. Tu

3me Expérience :

0.3267 gr. substance verte
0.3305 » $Tu\ O_3$
0.2621 » Tu
80.22 p. c. Tu

De ces données, je déduis la formule suivante :

$$Tu_5O_{14} = 4\ Tu\ O_3.\ Tu\ O_2$$

contenant théoriquement 80.44 p. c. de tungstène.

Après avoir fait ces expériences d'oxydation du tungstène au moyen de l'acide sulfureux, je voulus savoir jusqu'à quel point on pouvait réduire l'acide tungstique par l'acide sulfureux, en opérant en tube scellé.

Je préparai mes tubes exactement de la même manière que ceux des expériences précédentes, seulement je pris de l'acide tungstique au lieu de tungstène métallique. Je chauffai à 100°, 125° et 150° C., et ce n'est qu'à cette dernière température qu'une réaction eut lieu. Le contenu du tube était verdâtre et mélangé avec du soufre.

Je répétai plusieurs fois cette expérience en faisant varier la température et le temps de chauffage sans toutefois obtenir un produit homogène ; c'était toujours des mélanges.

J'avais sur mon bureau, pendant deux ou trois mois, deux de ces tubes, exposés à la lumière et souvent directement aux rayons du soleil et on pouvait observer que le contenu de ces tubes, qui était vert clair, devenait de plus en plus foncé et atteignait enfin une teinte vert foncé qui apparemment ne changeait plus.

J'ouvris un des tubes, je lavai rapidement la substance verte avec de l'eau distillée, mais pendant cette opération qui fut très rapide, elle changea, devenant plus claire.

Pour séparer la substance du soufre, j'essayai de dissoudre ce dernier dans du sulfure de carbone en tube scellé. Ce traitement avec le sulfure de carbone n'a pas seulement dissout le soufre mais a eu une influence sur la substance elle-même, car elle était devenue vert clair et n'était plus homogène.

V

Action de la chaleur sur le métatungstate d'ammonium.

$$Tu_4O_{13}\ (Az\ H_4)_2 + 8\ H_2O.$$

M. Berlin *(Journ. f. prakt. Chem.* 49, p. 447) a préparé un oxyde du molybdène qui, selon ses analyses, est $Mo_3\,O_8 = 2\,Mo\,O_3 Mo\,O_2$; c'est donc un molybdate de bioxyde de molybdène. Il obtenait ce corps en chauffant fortement au chalumeau, dans un creuset en platine, un mélange d'une partie de molybdate d'ammonium et de deux parties d'acide molybdique ; les parois du creuset se recouvraient de beaux cristaux violets, solubles dans l'ammoniaque.

Plus tard, M. Muthmann (loc. cit) trouva que cette substance, obtenue ainsi, contenait une assez forte quantité d'azote, qui naturellement tendait à diminuer la teneur en molybdène. Après avoir purifié la substance de toute trace d'azote, en la faisant bouillir dans de l'acide chlorydrique, il trouva que la formule exacte était

$$Mo_5O_{12} = 2\,Mo\,O_3 . 3\,Mo\,O_2.$$

Prenant en considération l'analogie du tungstène et du molybdène, je fis un mélange d'une partie de métatungstate d'ammonium et de deux parties d'acide tungstique. Je chauffai fortement dans un creuset en platine, pendant près d'une heure, mais, en ouvrant le creuset après refroidissement complet, au lieu de trouver une substance homogène, je trouvai un mélange d'acide tungstique et des oxydes bleus et verts.

Ne trouvant pas cette méthode très satisfaisante, car il est impossible de fermer hermétiquement un pareil creuset, je me décidai à travailler à l'abri de l'air.

Je fis donc le même mélange dans un creuset en porcelaine bien couvert, renfermé lui-même dans un autre creuset rempli de poussier de charbon et hermétiquement fermé avec de la terre réfractaire, je chauffai à blanc dans un fourneau à vent pendant dix heures. Je laissai refroidir pendant la nuit et le lendemain, en ouvrant le petit creuset, je trouvai les parois recouvertes d'un enduit cristallin de toutes couleurs, faisant l'effet d'un arc-en-ciel.

Une réduction a donc eu lieu, mais probablement la substance réductrice était en quantité insuffisante. Comme, dans ce cas, c'est l'hydrogène du métatungstate d'ammonium qui est l'agent réducteur, je n'ai employé que ce dernier au lieu du mélange et j'ai opéré exactement comme dans l'expérience précédente, en chauffant à blanc pendant dix heures.

Cette fois-ci, j'ai trouvé le couvercle soudé au creuset; aussi je fus forcé de le casser ; l'intérieur présentait un fort bel aspect, les parois étant recouvertes de beaux petits cristaux gris, métalliques, avec un reflet jaunâtre.

Je les recueillis soigneusement et calcinai une quantité pesée. De l'acide tungstique ainsi obtenu, je déduisis que cette poudre grise était du tungstène métallique.

1re *Expérience :*

0,2429 gr. cristaux gris
0,3068 » TuO_3

0,2426 » Tu
99,87 p. c. Tu

2me *Expérience :*

0,1138 gr. cristaux gris
0,1434 » Tu O_3
0,1137 » Tu
99,91 p. c. Tu

Ces cristaux de tungstène sont de petites lamelles carrées, qui suivant la direction de la lumière, apparaissent jaunes ou grises.

Comme la chaleur joue toujours un rôle très important dans le résultat final de toutes ces réactions, je fis chauffer le métatungstate d'ammonium seulement au rouge vif au lieu du rouge blanc.

Ayant préparé mes creusets comme pour les expériences précédentes, je les chauffai au rouge vif pendant une heure et demie, après quoi, je les retirai du feu et je laissai refroidir lentement.

En ouvrant le petit creuset, je trouvai au fond ainsi que sur les parois, une belle substance violette, cristalline, avec un reflet métallique jaune, brillant fortement, insoluble dans les acides et les alcalis et qui précipite l'argent métallique d'une solution ammoniacale d'azotate d'argent.

Je déterminai la teneur en tungstène par calcination dans un creuset de porcelaine :

1re *Expérience :*

0.4075 gr. substance violette
0.4181 » Tu O_3
0.3315 » Tu
81.35 p. c. Tu

2me *Expérienee :*

0.3112 gr. substance violette
0,3183 » Tu O_3
0.2524 » Tu
81.09 p. c. Tu

3me *Expérience :*

0.3626 gr. substance violette
0.3713 » Tu O_3
0.2945 » Tu
81,21 p. c. Tu

4me Expérience :

0.3874 gr. substance violette
0.0819 » H_2O
0.0727 » O
18.78 p. c. O

0.3146 gr. Tu
81.20 p. c. Tu

Avec ces données, je calcule la formule suivante d'un nouvel oxyde :

$$Tu_3O_8 = 2\,Tu\,O_3 . Tu\,O_2$$

qui serait donc le tungstate de bioxyde de tungstène, contenant théoriquement 81.17 pour cent de tungstène et 18.83 pour cent d'oxygène.

Les analyses correspondent donc très bien avec les exigences de la formule Tu_3O_8.

Dans le *Traité de Chimie* de Roscoe et Schorlemmer, vol. II, 2me partie, p. 208, je trouve mentionné un oxyde bleu de tungstène auquel ils donnent la formule Tu_3O_8, obtenu par réduction de l'acide tungstique dans un courant d'hydrogène à 250° C.

J'ai répété cette expérience, mais je n'ai jamais pu obtenir un corps bleu de cette composition, mais, au contraire, j'obtenai chaque fois l'oxyde bleu Tu_2O_5. Quant aux propriétés, ils n'en donnent aucune.

Comme on pourrait craindre de trouver une certaine quantité d'azote chimiquement combiné ou tout simplement mécaniquement mélangé, j'ai traité dans un tube en verre de Bohême, une quantité pesée de la substance violette par de l'hydrogène sec, en chauffant fortement la nacelle jusqu'à réduction complète. Le gaz qui s'échappait du tube, était conduit dans une solution de cochenille, qui change de couleur à la moindre trace d'ammoniaque. Après une heure de ce traitement, la solution de cochenille n'avait absolument pas changé, ce qui prouve l'absence complète d'azote.

Le tungstène métallique qui restait dans la nacelle correspondait bien avec la quantité exigée par la formule Tu_3O_8 (81,17 %).

0.3462 gr. substance violette
0.2813 » Tu
81.25 p. c. Tu

VI

Action de l'éthylène sur l'acide tungstique.

La propriété bien connue de l'éthylène d'être décomposé par la chaleur en acétylène et en méthane [CH_4] qui, à son tour, se dédouble en acétylène et hydrogène, me fournissait un nouveau moyen de réduire l'acide tungstique par l'hydrogène naissant et par voie sèche, ce qui nécessairement devait donner quelque nouveau résultat.

J'introduisis donc dans un tube en verre de Bohême, une certaine quantité d'acide tungstique, que je répandis sur une grande surface. Un courant rapide d'éthylène [C_2H_4] y fut dirigé, afin de chasser tout l'air de l'appareil.

Je préparai l'éthylène en introduisant, goutte à goutte, un mélange d'une partie d'alcool et de deux parties d'acide sulfurique dans un matras en verre, contenant 25 gr. d'alcool absolu et 150 gr. d'acide sulfurique et en chauffant un petit peu.

Le gaz éthylène, ainsi préparé, contient une assez grande quantité d'acide sulfureux et d'acide carbonique; de plus il est chargé d'humidité. Pour le séparer de ces deux acides, il fut dirigé dans trois flacons laveurs, contenant une solution concentrée de potasse caustique et ensuite à travers deux tours, l'une contenant des morceaux de potasse caustique et l'autre du chlorure de calcium anhydre. Le gaz bien sec entrait dans le tube contenant l'acide tungstique, chauffé au rouge.

De temps en temps, je tournai le tube afin d'offrir de nouvelles surfaces à l'action de la chaleur et du gaz.

Bientôt la couleur jaune de l'acide tungstique commença à changer et en peu de temps, toute la quantité était transformée en une belle substance bleue, gardant la forme cristalline de l'acide employé.

Dans la partie froide du tube, on pouvait apercevoir des gouttelettes de vapeurs d'eau.

Le tout fut refroidi dans le courant d'éthylène et une quantité pesée fut calcinée à l'air. Cette substance bleue s'oxyde très rapidement, pour former de l'acide tungstique jaune.

En pesant le creuset avec l'acide tungstique, ma surprise fut grande de trouver que le poids ne différait pas de celui du creuset et de la substance bleue.

Croyant avoir fait une erreur en pesant, je calcinai une autre portion, pesée avec grande exactitude, mais le résultat fut le même qu'au paravant, le poids n'ayant point changé.

Plusieurs expériences me donnèrent toujours le même résultat, le poids de l'acide tungstique après la calcination, était le même que celui de la substance bleue avant la calcination.

1re Expérience:

0.4037 gr. substance bleue
0.4037 » Tu O_3

2me Expérience:

0.1152 gr. substance bleue
0.1150 » Tu O_3

3me Expérience:

0.4462 gr. substance bleue
0.4461 » Tu O_3

4me Expérience:

0.7832 gr. substance bleue
0.7831 » Tu O_3

Croyant avoir peut-être une substance contenant du carbone, je fis immédiatement une détermination de carbone et d'hydrogène, comme pour les substances organiques. Après cinq heures de chauffage intense, je pesai le tube en U et l'appareil contenant la potasse caustique, mais il n'y avait presque pas de changement de poids.

Je ne peux m'expliquer ce phénomène que de deux manières: ou bien cette substance bleue est une nouvelle modification de l'acide tungstique, ce qui n'est pas probable à cause de l'eau, qui se condense dans la partie froide du tube, ou bien c'est un oxyde très proche de l'acide tungstique dont le poids moléculaire est si haut, que la petite augmentation de poids par l'oxydation, ne peut pas être appréciée.

La substance bleue est insoluble dans les acides et les alcalis et ne précipite pas l'argent métallique d'une solution d'azotate d'argent.

J'ai aussi essayé l'action de l'acétylène [C_2H_2] sur l'acide tungstique à différentes températures, mais, dans aucun cas, je n'ai pu observer un changement quelconque dans l'apparence de l'acide tungstique.

Il y avait seulement un petit dépôt de charbon, dans la partie froide du tube.

VII

Action de l'oxyde de carbone sur l'acide tungstique.

M. Muthmann (loc. cit.) a étudié l'action de l'oxyde de carbone sur l'acide molybdique et d'après ses expériences, il est arrivé à obtenir le molybdène métallique.

J'ai essayé la même réduction avec l'acide tungstique en le chauffant fortement dans une nacelle en porcelaine, dans un courant d'oxyde de carbone, que j'obtenais en traitant l'acide oxalique par l'acide sulfurique; le gaz qui se dégageait, passait dans deux flacons laveurs, contenant une solution concentrée de potasse caustique destinée à retenir l'acide carbonique qui se forme simultanément, et ensuite il passait par deux tours, contenant du chlorure de calcium anhydre.

Après cinq heures de ce traitement, je trouvai trois couches différentes, superposées dans la nacelle. Celle du fond où la chaleur est la plus intense, était brune, probablement formée par du bioxyde de tungstène; la seconde couche était bleue et la troisième était de l'acide tungstique un peu verdâtre, signe d'une très faible réduction.

La même portion fut chauffée cinq heures de plus, le résultat fut une augmentation de l'oxyde brun.

Je chauffai ensuite encore pendant vingt heures, et si fort que le tube était tout à fait mou, mais malgré cela je n'ai pu obtenir une substance homogène et bien définie.

Ceci nous prouve la grande affinité du tungstène pour l'oxygène, car M. Muthmann avait obtenu du molybdène métallique déjà après dix heures de traitement avec l'oxyde de carbone tandis que le tungstène, après trente heures du même traitement, était encore à l'état d'oxyde.

Si l'on soumet $U_3 O_8$ à l'action d'une chaleur longtemps soutenue, dans un courant d'acide carbonique, il y a décomposition et il se forme $U_2 O_2$.

J'ai essayé la même expérience avec l'acide tungstique.

J'introduisis dans un creuset de platine une petite quantité pesée d'acide tungstique et au moyen d'un tuyau de platine traversant le

couvercle, je dirigeai un courant d'acide carbonique dans l'intérieur du creuset.

Le tout fut chauffé au chalumeau pendant deux heures, sans que le moindre changement eut lieu.

VIII

Action des métaux alcalins et de leurs sels haloïdes sur l'acide tungstique, à haute température.

A

Action du bromure de potassium.

J'ai observé que, si l'on traite l'acide tungstique avec une solution aqueuse de bromure de potassium et l'acide chlorhydrique, en chauffant un peu, une réduction a lieu, l'acide devient vert; si on continue de chauffer un peu plus fortement, il reprend sa couleur jaune. Même en travaillant très attentivement, on ne parvient pas à obtenir une réaction finale et nette.

Cette réduction me conduisit à l'idée qu'on pourrait obtenir probablement des corps bien définis en chauffant fortement jusqu'à fusion, à l'abri de l'air, un mélange de bromure de potassium et d'acide tungstique.

A cet effet, trois grammes d'acide tungstique et deux grammes de bromure de potassium furent intimement mélangés et ensuite placés dans un creuset en porcelaine, bien couvert, renfermé lui-même dans un creuset plus grand, rempli de poussier de charbon, hermétiquement fermé avec de la terre réfractaire; le tout fut chauffé à blanc dans un fourneau à vent, pendant six heures.

Après refroidissement complet, j'ouvris le petit creuset au fond duquel se trouvait une poudre grise, cristalline et d'apparence métallique.

Après l'avoir lavée avec de l'eau distillée et séchée, j'en ai pesé une partie que j'ai calcinée à l'air dans un creuset en porcelaine; par l'action de la chaleur, elle brûle pour former de l'acide tungstique jaune.

1re Expérience:

0.0987 gr. substance grise
0.1238 » Tu O_3
0.0985 » Tu
99.5 p. c. Tu

2me Expérience:

0.3384 gr. substance grise
0.4266 » Tu O_3
0.3383 » Tu
99.97 p. c. Tu

Cette substance grise est donc du tungstène métallique.

Le même mélange fut soumis à l'action de différentes températures, mais je n'ai pu obtenir que des mélanges de plusieurs oxydes.

Il est probable qu'en changeant les proportions du mélange, on pourrait arriver à des corps tout à fait bien définis.

B

Action de l'iodure de potassium.

M. Schulze (Journ. f. prakt. Chem. 21 p. 439) a fondu de l'iodure de potassium avec de l'acide tungstique, mais il ne semble pas qu'il ait obtenu des corps bien définis, car il ne donne aucune analyse.

Je fis un mélange intime d'un gramme d'acide tungstique et de deux grammes d'iodure de potassium et le traitai exactement de la même manière que précédemment.

Après avoir laissé refroidir le creuset, je trouvai, à l'intérieur, une belle substance violette, cristalline, précipitant l'argent métallique d'une solution ammoniacale d'argent, insoluble dans les acides et les alcalis.

Cette substance ressemble donc à celle obtenue par l'action de la chaleur sur le métatungstate d'ammonium.

Une quantité pesée fut calcinée à l'air et la quantité de tungstène, déduite de l'acide tungstique obtenu, correspond à la quantité exigée par la formule Tu_3O_8 contenant 81.17 p. cent de tungstène.

1re *Expérience:*

0.2131 gr. Substance violette.
0.2181 » Tu O_3

0.1729 gr. Tu
81.14 p.c. Tu

2me *Expérience* :

0.3127 gr. Substance violette.
0.3202 » Tu O_3
0.2539 » Tu
81.19 p. c. Tu

Je fis un nouveau mélange d'un gramme d'acide tungstique et de quatre grammes d'iodure de potassium et je le traitai de la même manière que le précédent.

Le résultat était différent du premier; au lieu de trouver dans le creuset une substance bleue ou violette, j'ai trouvé une poudre grise, métallique, qui n'est pas autre chose que du tungstène métallique.

0.1225 gr. Substance grise.
0.1544 » Tu O_3
0.1224 » Tu
99.98 p. c. Tu

C

Action du chlorure de potassium.

Je fis un mélange intime dans un petit creuset de porcelaine d'un gramme d'acide tungstique et de deux grammes de chlorure de potassium.

Le tout fut enfermé dans un autre creuset, rempli de poussier de charbon, chauffé à blanc dans un fourneau à vent.

Après cinq heures de ce traitement, je trouvai les parois du petit creuset couvertes de magnifiques petits cristaux gris, réfléchissant fortement la lumière; c'était du tungstène métallique.

0.1066 gr. Cristaux gris.
0.1340 » Tu O_3
0.1065 » Tu
99.90 p. c. Tu

J'ai aussi étudié l'action des sels haloïdes du sodium et du lithium, et j'ai observé que l'action réductive diminue avec le poids atomique, la chaleur doit être plus forte et son action plus prolongée.

D

Action du potassium métallique.

L'action bien remarquable des sels haloïdes des métaux alcalins ne peut être expliquée qu'en admettant que ces sels, soumis à une très haute température, se dissocient et que le métal qui est, pour ainsi dire, à l'état naissant, s'empare de l'oxygène pour former des oxydes et mettre ainsi en liberté le métal tungstène.

Je plaçai au fond d'une nacelle en porcelaine de petits morceaux de potassium métallique et je les couvris d'acide tungstique.

J'introduisis ensuite la nacelle dans un tube en verre de Bohème, à travers lequel passait un courant d'azote sec que je préparai en faisant tomber goutte à goutte une solution concentrée d'azotite de sodium dans une solution concentrée et chaude de chlorure d'ammonium ; le gaz était ensuite conduit dans deux tours, contenant du chlorure de calcium et entrait ainsi parfaitement sec dans le tube.

Quand tout l'air eut été chassé de l'appareil par l'azote, je commençai à chauffer la nacelle, jusqu'au point de fusion du potassium. Bientôt des vapeurs blanches commencèrent à se dégager et à se déposer sous forme de poudre blanche dans les parties froides du tube. En augmentant un peu la chaleur, il se formait les vapeurs bleues et violettes des différents oxydes du potassium.

La réduction devenait violente, quand soudainement une déflagration eut lieu et toute action cessa immédiatement après cela.

Après avoir laissé refroidir dans le courant d'azote, je retirai la nacelle du tube ; elle contenait une masse grise, spongieuse, adhérant fortement aux parois de la nacelle, couverte d'une poudre blanche [K_2O] ; je lavai avec de l'eau distillée et il restait une poudre grise, métallique, très divisée, qui était du tungstène métallique.

0.1892 gr. Poudre grise
0.2385 » Tu O_3
0.1891 » Tu
99.91 p. c. Tu

Si au lieu de laver le contenu de la nacelle avec de l'eau, on le traite par l'acide chlorhydrique, on obtient un liquide d'un beau bleu foncé, qui s'oxyde presque instantanément, passe au vert ; puis il se forme

un précipité où le jaune prédomine et qui, avec le temps, devient entièrement jaune : c'est de l'acide tungstique.

Le liquide surnageant devient tout à fait clair et incolore.

La poudre grise qui reste, après le traitement du contenu de la nacelle, est du tungstène métallique.

0.1965 gr. Poudre grise
0.2477 » Tu O_2
0.1964 » Tu
99.95 p. c. Tu

E

Action du sodium métallique.

Dans ces expériences, j'ai opéré comme dans celles où le potassium avait été employé.

La réaction ne commence qu'à une température plus haute, n'est pas si violente et la déflagration n'est pas accompagnée d'un si fort dégagement de chaleur.

Le contenu de la nacelle était plus foncé. Après avoir été lavé, il était presque noir et floconneux. Ayant calciné à l'air une quantité pesée, j'ai trouvé que c'était du tungstène métallique :

0.1190 gr. Substance noire
0.1500 » Tu O_3
0.1189 » Tu
99.91 p. c. Tu

IX

Action du magnésium métallique sur l'acide tungstique.

Le magnésium, qui est bien moins actif que les métaux alcalins, me parut tout indiqué comme réducteur ; j'espérais obtenir ainsi quelque nouvel oxyde ou du moins un nouveau moyen pour préparer un de ceux qui sont déjà connus.

Je mélangeai un gramme d'acide tungstique avec trois quarts de gramme de magnésium métallique en poudre. Le mélange fut placé

dans une nacelle en porcelaine et le tout introduit dans un tube en verre de Bohème.

Après avoir expulsé l'air de l'appareil par l'azote sec, je commençai à chauffer la nacelle jusqu'à ce que le tube devint rouge sombre; alors une violente déflagration eut lieu et le dégagement de chaleur était tellement fort que le tube devint rouge vif et craqua en plusieurs endroits.

Je laissai refroidir dans le courant d'azote.

Le contenu de la nacelle était gris, assez foncé, dur, adhérent très fortement à la nacelle, recouvert d'une poudre blanche [Mg O] et possèdait une odeur toute particulière.

Après avoir broyé cette masse grise, j'y ajoutai un peu d'eau et aussitôt une forte effervescence commença. Je recueillis le gaz qui se dégageait dans une éprouvette et, en approchant une allumette, une petite détonation se fit entendre, preuve qu'il y avait un mélange d'oxygène et d'hydrogène, provenant de la décomposition de l'eau par la masse grise.

Ni le magnésium, ni le tungstène ne décomposent l'eau à la température ordinaire, donc cette poudre est un alliage de ces deux métaux.

Si on ajoute à la nacelle, qui a un enduit gris sur ses parois, une goutte d'acide chlorhydrique, une petite explosion a lieu, accompagnée d'une flamme bleuâtre. Si on traite la poudre grise avec de l'acide chlorhydrique, il n'y a tout simplement que dégagement d'hydrogène, sans explosion ni flamme.

Cette explosion dans la nacelle s'explique facilement. Le magnésium, chauffé si fortement au contact des silicates de la porcelaine, forme une combinaison avec le silicium,

$$Si_3 Mg_5 = Mg_3 Si_2 + Si Mg_2$$

qui est décomposée par l'acide chlorhydrique en hydrogène et hydrogène silicié [$Si H_4$], qui est un gaz inflammable à la température ordinaire, surtout quand il est mélangé à un autre gaz.

J'ai répété la réduction de l'acide tungstique par le magnésium dans une nacelle en fer, pour éviter la formation du siliciure de magnésium.

Le contenu de la nacelle décomposait l'eau et le résidu gris est un alliage de magnésium et de tungstène, mais, qui n'a plus la propriété de décomposer l'eau.

De même, si au lieu d'eau, on se sert d'acide chlorhydrique, il y

aura un fort dégagement d'hydrogène et il restera un alliage des deux métaux, inattaquable par les acides, à l'exception de l'eau régale.

Désirant séparer la substance de la solution chlorhydrique par filtration, j'observai que les gouttes qui se formaient au bout de l'entonnoir, devenaient bleues et que, pendant le trajet de l'entonnoir au fond du flacon, elles prenaient une couleur jaune, sans qu'aucun précipité se forme. Si on y ajoute de l'eau, l'acide tungstique jaune est précipité.

Dans une autre expérience, j'opérai dans une atmosphère d'acide carbonique. La solution chlorhydrique ne devint pas d'abord bleue mais directement jaune et se conserva pendant deux mois sans changer, tandis que la liqueur qui n'avait pas été traitée dans l'acide carbonique, déposa au bout de quelques jours de l'acide tungstique jaune. Je trouvai aussi qu'une addition d'eau à la première ne provoquait pas immédiatement une précipitation d'acide tungstique, à moins qu'on ne chauffe un peu.

Voulant savoir à quel état d'oxydation se trouvait le tungstène dans cette solution, j'ai ajouté à 10 cm^3 190 cm^3 d'une solution normale décime de dichromate de potassium, mais le titre de celle-ci ne changea pas, ce qui prouve que le tungstène s'y trouve au plus haut degré d'oxydation et doit former, par analogie avec le molybdène, l'oxychlorure de tungstène

$$Tu\,O_3 . 2\,HCl$$

La poudre grise, qu'on obtient en traitant le contenu de la nacelle par l'acide chlorhydrique, précipite l'argent métallique d'une solution d'azotate d'argent.

Comme elle est difficilement attaquée par l'eau régale même, je l'ai décomposée par fusion avec le sulfate acide de potassium. On obtient de cette manière de l'acide tungstique insoluble et du sulfate de magnésium soluble, qui furent séparés par filtration :

0.4598 gr. substance grise
0.4179 » $Tu\,O_3$
0.3314 » Tu
72.08 p. c. Tu
0.5916 gr. $Mg_2\,P_2\,O_7$
0.1279 » Mg
27.81 p. c. Mg

J'ai fait plusieurs de ces expériences et les analyses ne diffèrent pas beaucoup les unes des autres.

Cette expérience fut aussi faite dans un courant d'acide carbonique. Ici la réduction eut lieu très lentement et à très haute température, sans déflagration. Le produit de la réduction avait la couleur de l'acier, décomposant l'eau ainsi que l'alcool absolu à chaud.

DES OXYAZOTURES DE TUNGSTÈNE

I

Action du chlorure d'ammonium sur l'acide tungstique.

Continuant les expériences sur la réduction de l'acide tungstique par différents agents réducteurs, je suis arrivé à obtenir une série de corps, contenant du tungstène, de l'oxygène et de l'azote, sans toutefois réussir à obtenir de véritable azotures, l'affinité du tungstène pour l'oxygène étant si grande qu'il est impossible de substituer les dernières traces de l'oxygène par l'azote.

J'ai fait un très grand nombre d'expériences dans ce but et j'arrive à la conclusion que ce n'est qu'en employant les chlorures qu'on peut obtenir les azotures.

Comme le chlorure d'ammonium est facilement dissocié par la chaleur, j'ai fait un mélange intime d'acide tungstique et de chlorure d'ammonium, je l'ai chauffé fortement au chalumeau dans un creuset en porcelaine, couvert, jusqu'à ce que les fumées du chlorure d'ammonium cessent de se dégager.

Ouvrant le creuset, j'ai trouvé d'abord une couche d'acide tungstique jaune non décomposé, mélangé de vert et de bleu et en-dessous, il y avait une substance noire, cristalline, dont certains cristaux réfléchissaient tellement la lumière que je croyais que c'étaient de petits morceaux de verre, qui, d'une manière inexplicable, avaient trouvé le moyen de s'y introduire.

J'ai traité encore deux fois cette poudre noire avec de petites quantités de chlorure d'ammonium ; j'ai reussi, de cette manière, à obtenir

une poudre noire, homogène, très légère, insoluble dans les acides et les alcalis.

Les parois du creuset étaient recouvertes d'un enduit noir, métallique, sans que toutefois la porcelaine soit attaquée.

L'apparence métallique de cette poudre noire m'a donné l'idée de la présence de l'azote, à cause de sa ressemblance avec les azotures et les oxyazotures du chrome et de l'uranium.

Afin de prouver la présence ou l'absence de l'azote, la substance bien lavée et séchée a été soumise à l'action de l'hydrogène; je faisais passer le gaz qui s'échappait du tube, dans une solution de cochenille, qui, au bout de peu de temps, changea sa couleur rose en un violet assez foncé, prouvant ainsi la formation d'ammoniaque et la présence de l'azote dans la substance noire. Ainsi, au lieu d'avoir un oxyde intermédiaire, j'avais un corps azoté.

Voulant me débarrasser de l'oxygène qui se trouvait combiné au tungstène, j'ai traité un grand nombre de fois cette substance avec du chlorure d'ammonium, en chauffant très fortement au chalumeau, mais tout a été inutile, il était impossible d'enlever tout l'oxygène et d'obtenir un azoture de tungstène, qui, du reste, ne sont pas nombreux jusqu'à présent.

La quantité d'azote, contenue dans cette substance, a été déterminée comme pour les substances organiques, d'après la méthode de Dumas.

Il était de grande importance de savoir si cette substance contenait aussi de l'hydrogène outre l'azote. A cet effet, j'ai calciné une quantité pesée de la substance noire dans un courant d'oxygène, en ayant soin de prendre toutes les précautions contres les différentes oxydes d'azote.

L'eau formée dans la réaction, devait être recueillie dans un tube en U, contenant du chlorure de calcium anhydre. Après cinq heures de cette calcination, j'ai pesé le tube en U, qui n'avait augmenté que de 0.0002 gr., ce qui correspondrait à 0.08 p. c. d'hydrogène; on peut donc conclure de cela que l'hydrogène est absent; tandis que, si l'on chauffe dans un courant d'hydrogène, on peut voir les vapeurs d'eau se condenser dans la partie froide du tube.

La teneur en tungstène a été déterminée en calcinant à l'air libre la poudre noire, dans un creuset de porcelaine.

Il est à remarquer que l'oxydation complète de cette substance par la calcination simple est impossible.

Ainsi, une quantité a été calcinée pendant deux jours en prenant toutes les précautions pour éviter l'entrée des gaz de combustion de la lampe de Bunsen, sans toute fois arriver à obtenir l'acide tungstique jaune; il y avait une grande quantité de substance vert foncé, mélangée de noir et ce n'est qu'après avoir ajouté quelques gouttes d'eau régale, que j'ai enfin obtenu un acide tungstique jaune, mais ayant toujours une teinte verdâtre.

J'ai fait la même observation avec tous les dérivés azotés du tungstène que j'ai obtenu de différentes manières, comme on le verra plus loin; il existe donc une grande affinité entre le tungstène et l'azote, puisque même l'eau régale rencontre des difficultés pour rompre cette liaison intime des deux éléments.

L'analyse de la substance noire donne les résultats suivants:

1re Expérience:

0.2837 gr. substance noire
0.3188 » TuO_3
0.2528 » Tu
89.10 p. c. Tu
0.2047 gr. substance noire
0.0192 » Az
9.41 p. c. Az
0.4518 gr. substance noire
0.0077 » H_2O
0.0068 » O
1.51 p. c. O

Avec ces données, je calcule la formule suivante :

$Tu_{20}\ Az_{27}\ O_4$

	Calculé:	*Trouvé:*
Tu	89.28	89.10
Az	9.16	9.41
O	1.55	1.51

2me Expérience:

0.1293 gr. substance noire
0.1366 » $Tu\ O_3$
0.1083 » Tu
83.75 p. c. Tu
0.2718 gr. substance noire
0.03493 » Az

12.85 p. c. Az
0.5006 gr. substance noire
0.0182 » H_2O
0.0162 » O
3.23 p. c. O

Avec ces données, je calcule la formule suivante:

$Tu_2\ Az_4O$

	Calculé :	*Trouvé :*
Tu	83.63	83.75
Az	12.72	12.85
O	3.63	3.23

3me Expérience:

0.3247 gr. substance noire
0.3539 » $Tu\ O_3$
0.2806 » Tu
86.44 p. c. Tu
0.3192 gr. substance noire
0.02432 » Az
7.61 p. c. Az
0.4758 gr. substance noire
0.0311 » H_2O
0.0276 » O
5.80 p. c. O

Avec ces données, je calcule la formule suivante:

$Tu_5\ Az_6\ O_4$

	Calculé :	*Trouvé :*
Tu	86.14	86.44
Az	7.86	7.61
O	5.99	5.81

4me Expérience:

0.1997 gr. substance noire
0.2213 » $Tu\ O_3$
0.1755 » Tu
87.88 p. c. Tu
0.3125 gr. substance noire
0.02176 » Az
6.96 p. c. Az
0.3894 gr. substance noire

0.0222 gr. H_2O
0.0198 » O
5.08 p. c. O

Avec ces données, je calcule la formule suivante :

$Tu_3 O_2 Az_3$

	Calculé :	*Trouvé :*
Tu	88.17	87.88
Az	6.71	6.96
O	5.11	5.08

Espérant pouvoir obtenir une réduction plus complète, en augmentant la température, je mélangeai intimement 10 gr. d'acide tungstique avec 20 gr. de chlorure d'ammonium, je mis le mélange dans un creuset brasqué, soigneusement couvert, lui-même renfermé dans un autre creuset, rempli de poussier de charbon; le tout fut soumis au rouge vif pendant cinq heures dans un fourneau à vent.

Après refroidissement complet, j'ai retiré le petit creuset de son enveloppe de charbon et il contenait différentes substances de différentes couleurs, et qui, par leur forme cristalline, faisaient un très bel effet.

Ce premier essai ne m'ayant pas conduit au résultat cherché, j'ai fait des expériences avec différents mélanges, mais sans pouvoir arriver à une substance homogène.

Enfin j'ai fait un mélange de 10 gr. d'acide tungstique et de 60 gr. de chlorure d'ammonium, que j'ai chauffé à blanc pendant douze heures; cette fois-ci, j'ai obtenu une poudre noire, sans aucune apparence cristalline, insoluble dans les acides et les alcalis et même difficilement attaquée par l'eau régale.

J'en ai calciné une quantité pesée et l'augmentation de poids correspond à celle de la même quantité de tungstène métallique : donc cette poudre noire est du tungstène, contenant quelque impureté, probablement de l'azote :

0.3278 gr. Substance noire
0.4099 » $Tu O_3$
0.3250 » Tu
99.14 p. c. Tu

J'ai fait bouillir, pendant quelques heures, ce tungstène avec de l'acide chlorhydrique, en changeant l'acide fréquemment; après avoir bien lavé avec de l'eau distillée et séché à 105° C., j'ai calciné une

quantité pesée et j'ai trouvé que le traitement à l'acide chlorhydrique avait enlevé la plus grande partie des impuretés.

0.2867 gr. Substance noire
0.3609 » TuO_3
0.2863 » Tu
99.85 p. c. Tu

Après un grand nombre d'expériences, j'ai vu qu'il était impossible d'obtenir un azoture par réduction avec le chlorure d'ammonium et qu'il est également impossible d'obtenir, à volonté, chaque fois, la même substance bien définie, le résultat dépendant entièrement de la température, qui, dans ce cas, ne peut être ni contrôlée ni réglée selon les nécessités de la réaction qu'on veut obtenir

II

Action du cyanure de potassium sur l'acide tungstique.

Si on ajoute, par petites portions, de l'acide tungstique à du cyanure de potassium en fusion, il s'y dissout rapidement et complètement, sans que la masse en fusion change de couleur; mais, en y ajoutant continuellement, il arrivera un moment où il n'y aura plus dissolution, mais, au contraire, formation d'une masse noire.

De même, si on ajoute à une solution aqueuse, concentrée, de cyanure de potassium, de l'acide tungstique, celui-ci s'y dissout. Si on y ajoute de l'alcool et ensuite de l'éther, une liqueur jaune, quelquefois brune, épaisse, lourde, se dépose au fond du vase, de laquelle se sépare, après quelques semaines, un corps noir, qui est insoluble dans les acides et les alcalis.

La masse noire, obtenue par la fusion de l'acide tungstique avec le cyanure de potassium, a été bien lavée avec de l'eau distillée, ce qui n'est pas trop facile dans ce cas, parce que la substance noire est tellement légère qu'il faut attendre longtemps pour qu'elle se dépose et, ensuite, il est presque impossible de la retenir sur un filtre, tout passant au travers.

J'ai fait une détermination qualitative d'azote au moyen de la réaction de la cochenille ainsi qu'une d'oxygène et j'ai trouvé ces deux éléments.

A cause de la présence du carbone dans le cyanure de potassium, j'ai

pensé que j'avais peut-être affaire à une substance contenant le groupe CAz ou à un corps carboné. Pour constater la présence du carbone, j'ai fait une combustion comme pour les substances organiques. Après plusieurs heures de chauffage, j'ai pesé les appareils contenant la potasse caustique, mais il n'y avait pas augmentation de poids, ce qui démontrait l'absence du carbone.

La teneur en tungstène a été déterminée en calcinant à l'air une quantité pesée, dans un creuset de porcelaine. Après plusieurs heures de calcination, le contenu du creuset était encore vert foncé et même après l'action prolongée de l'eau régale, il était impossible d'obtenir un acide tungstique jaune.

L'azote a été déterminé d'après la méthode de Dumas.

0.3744 gr. substance noire
0.3913 » TuO_3
0.3103 » Tu
82.87 p. c. Tu
0.2040 gr. substance noire
0.02027 » Az
9.93 p. c. Az
0.4001 gr. substance noire
0.0324 » H_2O
0.0288 » O
7.21 p. c. O

Avec ces données, je calcule la formule suivante :

$Tu_5\ Az_8\ O_5$

	Calculé :	*Trouvé :*
Tu	82.82	82.86
Az	10.07	9.93
O	7.19	7.21

Il était intéressant de savoir maintenant si l'action réductrice du cyanure de potassium augmenterait avec la température.

J'ai donc fait un mélange intime de 10 gr. d'acide tungstique et de 15 gr. de cyanure de potassium, je l'ai introduit dans un creuset brasqué, soigneusement couvert, renfermé lui-même dans un autre creuset, rempli de poussier de charbon, hermétiquement fermé avec de la terre réfractaire; donc tout contact de l'air avec le mélange était impossible. Le tout fut chauffé à blanc dans un fourneau à vent.

Après douze heures de ce chauffage, j'ai laissé refroidir lentement,

j'ai retiré le petit creuset, qui avait complètement changé de forme et j'ai trouvé incrusté dans les parois de petites boules, de la grosseur d'une tête d'épingle, brillantes et blanches comme l'argent métallique, cassantes, insolubles dans les acides, difficilement attaquées par l'eau régale, même à chaud, pour former alors de l'acide tungstique.

Une calcination montra que c'était du tungstène métallique très pur :

0.1752 gr. substance
0.2209 » $Tu\ O_3$
0.1750 » Tu
99.97 p. c. Tu

Dans la littérature concernant le tungstène, il n'est pas fait mention de tungstène métallique obtenu sous cette forme.

Le même mélange de 10 gr. d'acide tungstique et de 15 gr. de cyanure de potassium a été traité de la même manière que précédemment, seulement au lieu de chauffer à blanc, j'ai chauffé cette fois-ci au rouge vif.

Comme résultat, j'ai obtenu une poudre noire, insoluble dans les acides ou les alcalis et d'après une analyse, elle contient du tungstène, de l'azote et de l'oxygène. Ainsi c'est un oxyazoture.

0.2431 gr. Substance noire
0.2612 » $Tu\ O_3$
0.2071 » Tu
85.21 p. c. Tu
0.3081 gr. Substance noire
0.02295 » Az
7.45 p. c. Az
0.3724 gr. Substance noire
0.0307 » H_2O
0.0272 » O
7.32 p. c. O

Avec ces données, je calcule la formule suivante :

$$Tu_7\ O_7\ Az_8$$

Calculé :	*Trouvé :*
Tu 85.18	85.21
Az 7.40	7.45
O 7.40	7.32

J'ai fait un mélange intime de 10 gr. d'acide tungstique, de 10 gr. de cyanure de potassium et de 10 gr. de poussier de charbon et j'ai opéré de la même manière que dans les expériences précédentes, en chauffant au rouge vif.

J'ai obtenu une poudre noire, mêlée avec du charbon et il m'a été impossible de les séparer, les deux étant à peu près du même poids spécifique.

III

Action du cyanogène sur l'acide tungstique.

Ayant obtenu du tungstène métallique en traitant l'acide tungstique par le cyanure de potassium à très haute température, j'ai cru que peut-être l'action réductrice du cyanogène serait plus forte et qu'on pourrait obtenir avec plus de facilité et à une température plus basse du tungstène.

Dans un tube en verre de Bohème, dans lequel se trouvait une nacelle, contenant de l'acide tungstique, j'ai fait passer un courant de cyanogène, préparé en faisant tomber, goutte à goutte, une solution concentrée de cyanure de potassium dans une solution concentrée de sulfate de cuivre.

Lorsque l'air a été expulsé de l'appareil, j'ai commencé à chauffer la nacelle, d'abord faiblement, mais sans qu'une réaction se manifeste et ce n'est qu'en chauffant au rouge que je pouvais observer un changement de couleur de l'acide tungstique. Il prend une couleur café au lait, qui bientôt devient plus foncée et qui, avec l'augmentation de la chaleur, finit par être noire.

C'est une belle substance noire avec un beau reflet bleu, comme du velours, contenant de l'azote, du tungstène et de l'oxygène.

Comme toutes les substances azotées, celle-ci aussi est difficilement calcinée et j'ai dû avoir recours à l'eau régale pour obtenir un acide tungstique jaune.

1.1140 gr. Substance noire
1.1323 » TuO_3
0.8980 » Tu
80.61 p. c. Tu

0.3814 gr. Substance noire
0.01473 » Az
3.86 p. c. Az
0.3227 gr. Substance noire
0.0564 » H_2O
0.0502 » O
15.55 p. c. O

Avec ces données, je calcule la formule suivante :

$$Tu_5\ O_{11}\ Az_3.$$

Calculé :		*Trouvé :*
Tu	80.84	80.61
Az	3.69	3.86
O	15.46	15.55

J'ai répété plusieurs fois cette expérience, en chauffant jusqu'à vingt heures, à une température telle, que le tube en verre de Bohème était tout à fait mou, mais je n'ai jamais pu obtenir ni le métal ni un parfait azoture, l'oxygène s'y trouvant toujours.

Séparation du molybdène du tungstène.

Si ces deux éléments se trouvent à l'état d'acides, leur séparation peut s'effectuer d'après la méthode de M. Debray (loc. cit.).

Quand les sels solubles de l'acide molybdique sont réunis avec ceux du tungstène, on se sert de la méthode de Rose : on ajoute à la solution des sels tungstiques et molybdiques de l'acide tartrique et on dirige ensuite un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le molybdène à l'état de sulfure tandis que le tungstène reste en solution.

Triedheim et Meyer (Zeitsch f. anorg. Chem. I. p. 76.) ont prouvé que cette méthode n'est pas tout à fait satisfaisante, car une certaine quantité de molybdène échappe toujours à l'action de l'hydrogène sulfuré.

J'ai constaté que l'acide tungstique est entièrement insoluble dans l'acide sulfurique, même bouillant, ce qui permet de le séparer quantitativement de l'acide molybdique qui est très facilement soluble dans l'acide sulfurique.

Cette séparation est très simple, très rapide et très exacte.