

T H E S E S

PRESENTEES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE LAVAL

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

RICHARD MARTINEAU

BACHELIER ÈS SCIENCES
DE L'UNIVERSITE LAVAL

1ère Thèse: Contribution à l'étude des carbonates
des borates, des silicates et des arséniates.

2ème Thèse: Propositions données par la Faculté.

SEPTEMBRE 1940

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES CARBONATES, DES

BORATES, DES SILICATES ET DES ARSENIATES.

PAR

RICHARD MARTINEAU

-0-0-0-0-

INTRODUCTION

La composition des précipités obtenus en mélangeant des solutions varie souvent non seulement suivant la concentration des réactifs et la température, mais aussi suivant le mode de précipitation. Ce dernier facteur est beaucoup plus important qu'on l'avait cru d'abord. Il explique pourquoi tant d'auteurs ont obtenu des résultats différents en employant les mêmes solutions. En effet, dans le cas de solutions aptes à former des sels basiques, toute une série de mélanges dont la composition varie de celle de l'hydroxyde jusqu'au sel normal peuvent être obtenus. Ces mélanges ont souvent été considérés comme composés définis. Par conséquent, lorsqu'on veut étudier une précipitation, il faut nécessairement tenir compte

du mode de mélange des solutions et opérer de façon à ce que la précipitation ait lieu en milieu non hétérogène.

Pour réaliser un mélange très rapide de deux solutions et obtenir des précipités homogènes, Pierre Jolibois a imaginé un appareil dont il a donné une description détaillée (1). Cet appareil a été employé pour de nombreuses études de précipitations (2)(3)(4)(5)(6)(7). Nous l'avons nous-mêmes utilisé pour notre travail. Pour l'intelligence du sujet, nous croyons utile d'en donner immédiatement une brève description (Figure 1) et d'expliquer son fonctionnement.

L'appareil est composé de deux bouteilles à tubulures latérales, A et B, dans lesquelles sont placées les solutions des réactifs. Les débits de ces solutions sont mesurés par les manomètres, C et D, et sont réglés par les pinces R₁ et R₂. Les manomètres sont gradués également en variant les longueurs des capillaires, E₁ et E₂, de sorte que la même échelle de graduation sert aux deux. Les débits des solutions sont alors égaux quand les niveaux dans les tubes manométriques sont les mêmes. Le niveau des réactifs dans les bouteilles n'influe pas, car l'entrée de l'air

se faisant au fond de celles-ci, elles constituent des vases de Mariotte. A la jonction du tube en T, il y a un rétrécissement où les réactifs se mélangent très rapidement avant que la précipitation commence. Le précipité se forme donc en milieu homogène.

Pour utiliser l'appareil on place quatre litres d'un réactif dans la bouteille A et quatre litres de l'autre réactif dans la bouteille B. Les pinces sont desserrées et fixées pour que les débits soient égaux. On recueille alors sous le tube en T de six à sept litres de solution en prenant soin que les débits ne diffèrent pas. Dans toutes nos précipitations, le débit de chaque solution fut toujours supérieur à 500 c.c. par minute ce qui donne un débit total de plus d'un litre à la minute.

Dans chaque série d'expériences à deux solutions, nous avons d'un côté, quatre litres de solution de titre fixe, et de l'autre côté quatre litres de solution de titre différent d'une expérience à l'autre. Dans chaque série d'expériences à trois solutions, nous avons d'un côté, quatre litres de solution du sel du métal lourd et de l'autre côté un mélange de deux litres de solution d'une base et de deux litres de solution d'un

autre sel. Dans ce cas, il n'y avait que le titre de la solution de la base qui variait d'une expérience à l'autre.

Les compositions des précipités exprimées sous forme de rapports moléculaires d'oxydes, CdO/CO_2 par exemple, furent écrites en regard des compositions des solutions exprimées aussi sous forme de rapports moléculaires, CO_2/CdO par exemple. D'après les tableaux ainsi obtenus, nous avons tracé des diagrammes en portant en abscisses les valeurs des rapports dans les solutions et en ordonnées, les valeurs des rapports dans les précipités. Quand des solutions, dont une de titre fixe et l'autre de titre différent d'une expérience à l'autre, donnèrent de façon continue des précipités de même composition, la courbe était parallèle à l'abscisse et l'existence d'un composé défini était établi.

Le but principal du présent travail était l'étude systématique de la précipitation de quelques carbonates, borates, silicates et arsénates.

Avec des solutions de nitrate de cadmium et des solutions de bicarbonate de potassium, le carbonate normal de cadmium fut toujours formé. En employant le

Carbonate d'ammonium au lieu du bicarbonate de potassium, les précipités furent un peu plus basiques que le carbonate normal probablement à cause d'une perte de CO_2 pendant le séchage.

La précipitation de solutions de nitrate de cobalt par des solutions de bicarbonate de potassium fournit un nouveau composé basique défini, $5\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$, tandis que la précipitation par le carbonate d'ammonium donna des composés instables se décomposant à l'air avec dégagement d'anhydride carbonique.

Quand des solutions de nitrate de nickel et des solutions de carbonate d'ammonium furent employées il se forma des mélanges basiques mais quand l'excès de carbonate d'ammonium fut grand, aucun solide ne se sépara. Le bicarbonate de potassium ne donna pas de précipités assez volumineux pour être étudiés.

Les produits de la réaction entre le nitrate de zinc et le borax et ceux de la réaction entre le nitrate de zinc, le borax et la soude furent tous des mélanges basiques.

Le sulfate de cuivre et le métasilicate de sodium donnèrent des mélanges basiques et des mélanges acides.

Les produits obtenus avec des solutions de métasilicate de sodium et de soude furent tous des mélanges basiques.

Le nitrate et l'acétate de plomb réagissant avec l'acide arsénique ou l'arséniate primaire de potassium donnèrent en milieu fortement acide, et en absence d'un excès d'ions arséniques, l'arséniate secondaire de plomb pur PbHAsO_4 . En présence d'un excès d'ions arséniques, cet arséniate adsorba des ions et le produit fut acide et indéfini.

Le chlorure de plomb donna par réaction avec l'acide arsénique des chloroarséniates indéfinis.

La réaction entre le nitrate de plomb et l'arséniate secondaire de potassium fournit d'abord l'arséniate secondaire de plomb, PbHAsO_4 , puis l'arséniate tertiaire de plomb, $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$, et enfin un arséniate basique inconnu de composition définie, $9\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$.

En précipitant des solutions de nitrate de plomb par des solutions d'acide arsénique contenant des quantités de potasse de plus en plus grandes nous avons obtenu d'abord l'arséniate secondaire de plomb, PbHAsO_4 , et ensuite des mélanges basiques.

Enfin, des solutions de nitrate de plomb et des solutions d'acide arsénique contenant des quantités de plus en plus grandes d'ammoniaque fournirent l'arséniate secondaire, $PbHAsO_4$, et un arséniate basique défini, $4Pb_3(AsO_4)_2 \cdot Pb(OH)_2$, non encore décrit.

Aucun des arséniates basiques de plomb décrits dans la littérature ne fut précipité et leur existence est mise en doute.

La composition des arséniates que nous avons préparés n'est pas changée par un contact de vingt-quatre heures avec l'eau-mère.

Les valeurs du pH de toutes les eaux-mères des arséniates furent déterminées, et il fut ainsi établi que la concentration des ions hydrogène à une forte influence sur la composition de ces précipités.

L'exposé qui suit sera divisé en quatre parties:

Dans la première partie nous étudierons les carbonates de cadmium, de cobalt, de nickel et de béryllium.

Dans la deuxième partie nous indiquerons les essais que nous avons effectués en vue de l'obtention des borates de zinc.

La troisième partie sera consacrée à l'étude des silicates de cuivre.

Enfin, la dernière partie traitera des arséniates de plomb.

Ces recherches ont été effectuées aux Laboratoires du département de chimie de la Faculté des Sciences de l'Université Laval sous la direction de Monsieur le Professeur Paul-E. Gagnon.

Je prie mon Maître de bien vouloir agréer l'expression de ma profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il a dirigé mes travaux et pour l'assistance et les précieux conseils qu'il m'a prodigués.

Je prie également son Excellence Monseigneur Alexandre Vachon et monsieur Adrien Pouliot, doyen de la faculté des sciences, de trouver ici l'hommage de ma vive reconnaissance pour la bienveillance qu'ils m'ont témoigné et pour l'attention particulière dont ils ont bien voulu m'honorer.

Je remercie le Conseil National des Recherches qui m'a accordé deux bourses d'études me permettant d'effectuer ces travaux.

J'adresse aussi mes remerciements à Monsieur le professeur Louis Cloutier et au docteur Paul-Edouard Pelletier qui ont mis, sans compter, à ma disposition les ressources de leur expérience acquise.

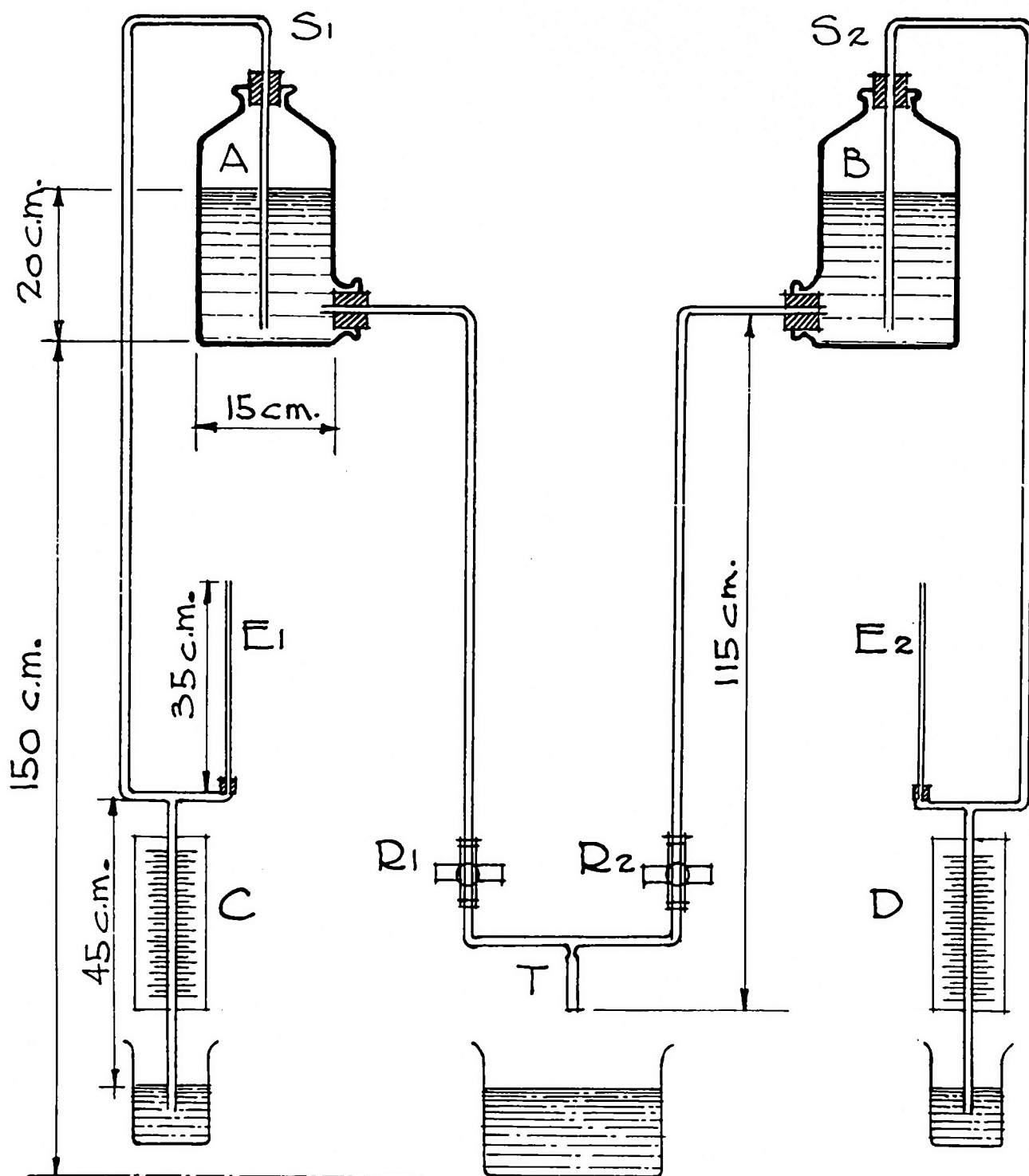


Fig. 1.- MIXING APPARATUS

CHAPITRE PREMIER

Carbonates de cadmium, de nickel, de cobalt

et de béryllium

Dans ce chapitre, nous indiquerons les travaux que nous avons effectués pour l'obtention des carbonates de cadmium, nous donnerons la méthode de préparation d'un composé défini de cobalt, nous parlerons des carbonates de nickel, nous traiterons des carbonates de béryllium et finalement nous ferons voir comment variait la composition des précipités en employant des solutions soit de bicarbonate de potassium, soit de carbonate d'ammonium, soit de carbonate de potassium.

1.- Carbonates de Cadmium.

Par la réaction entre des solutions de nitrate de cadmium de titre constant, 0,05 M, et des solutions de bicarbonate de potassium de titre différent à chaque expérience, 0,05 à 0,50 M, nous avons toujours obtenu le carbonate normal de cadmium. (Tableau 1 et Figure 2).

Des produits légèrement plus basiques furent obtenus par réaction de solutions de nitrate de cadmium de titre constant, 0,05 M, avec des solutions de carbonate d'ammonium de titre différent à chaque expérience, 0,05 à 0,50 M. Nous croyons que les précipités étaient le carbonate normal et qu'un peu de gaz carbonique fut perdu par chauffage à 80°C. (Tableau 2 et Figure 3):

En employant le carbonate normal de potassium et en opérant dans des conditions analogues de concentration, Coutier, Pelletier et Gagnon (6) obtinrent des composés basiques définis.

Dans ces trois séries d'expériences, on retrouve le même sel de cadmium et les mêmes concentrations de solutions. Ce qui diffère c'est la concentration en ions hydrogène. La concentration des ions carboniques n'a donc sur la composition des carbonates de cadmium qu'une influence limitée par le pH du milieu.

Les précipités furent filtrés, bien lavés à l'eau distillée froide et séchés à 80°C. Comme ils contenaient encore de l'eau après ce séchage, les dosages d'anhydride carbonique et de cadmium furent faits sur les mêmes prises. L'anhydride carbonique

dégagé par l'action d'acide chlorhydrique dilué, (1:1) fut absorbé et pesé dans des tubes à chaux sodée. La solution de chlorure de cadmium résultante fut traitée par quelques c.c. d'acide sulfurique concentré et évaporée à siccité sur bain-marie. Le résidu fut ensuite dissout dans l'eau et la solution fut portée à 250 c.c. dans une fiole jaugée. Le métal fut alors déterminé par électrolyse d'une portion de 50 c.c. Les carbonates ne contenaient pas de métal alcalin.

TABLEAU I

NITRATE DE CADMIUM (M/20) ET BICARBONATE DE POTASSIUM (M/20 à M/2)

Titre des solutions en moles par litre		Rap. moléc. dans solut. CO ₂ /CdO	Analyse des précipités, g.		Rap. mol. CdO/CO ₂ dans les précipités	Moyenne
Cd(NO ₃) ₂	KHCO ₃		CdO	CO ₂		
0.05	0.05	1.0	1.2485	0.4744	1.03	1.03
			1.2685	0.4819	1.03	
0.05	0.25	5.0	1.3115	0.4930	1.037	1.02
			1.2470	0.4806	1.015	
0.05	0.50	10.0	1.2760	0.4888	1.022	1.02
			1.2485	0.4772	1.024	

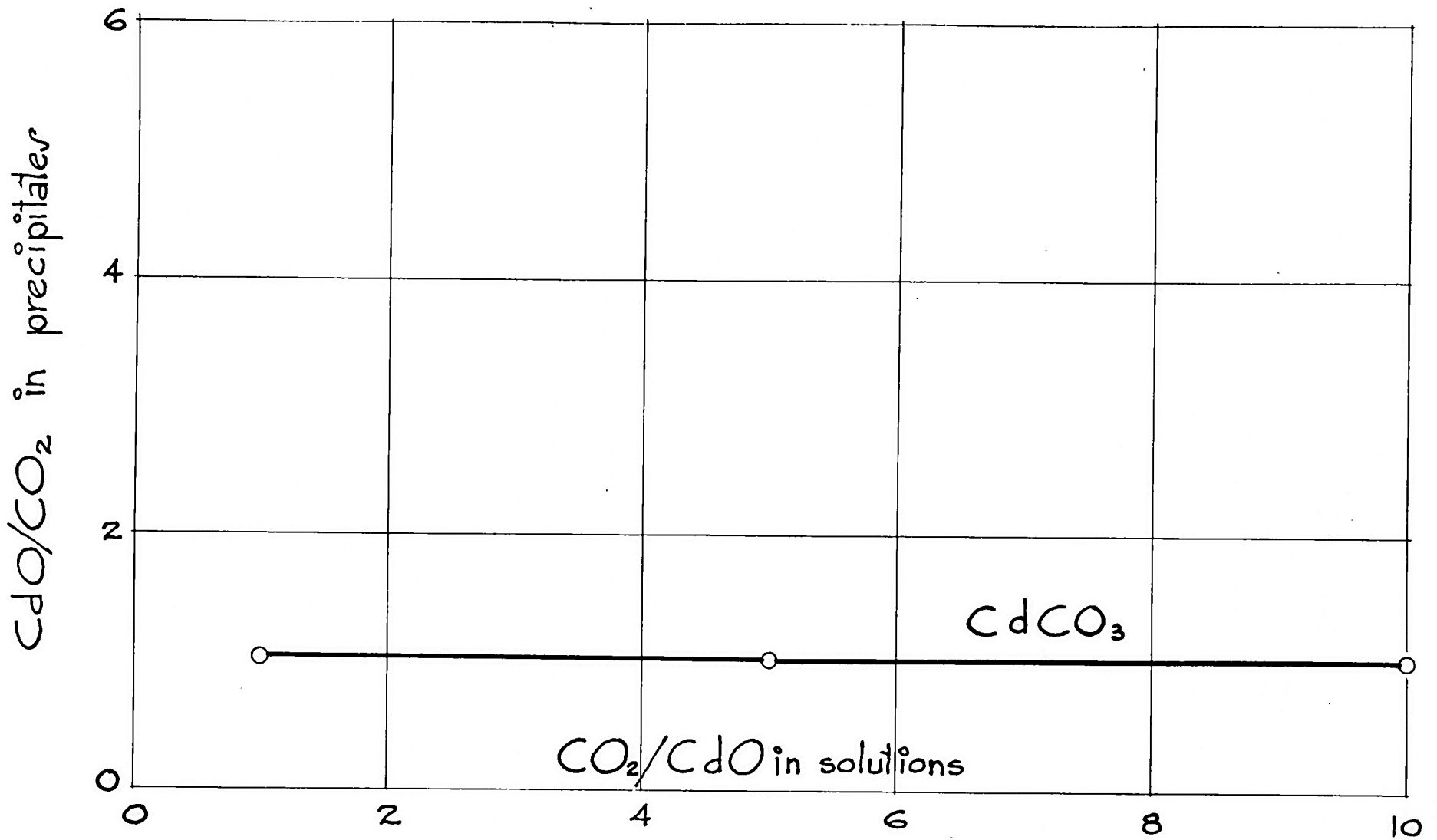


Fig 2. CADMIUM NITRATE AND POTASSIUM ACID CARBONATE

TABLEAU II

NITRATE DE CADMIUM (M/20) ET CARBONATE D'AMMONIUM (M/20 à M/2)

Titre des solutions en moles par litre		Rap. moléc. dans colut. CO ₂ /CdO	Analyse des précipités, g.		Rap. mol. CdO/CO ₂ dans les précipités	Moyenne
Cd(NO ₃) ₂	(NH ₄) ₂ CO ₃		CdO	CO ₂		
0.05	0.05	1.0	1.2100	0.4528	1.046	1.06
			1.2740	0.4684	1.065	
			1.2925	0.4775	1.059	
0.05	0.25	5.0	1.2685	0.4800	1.034	1.03
			1.3300	0.5013	1.036	
0.05	0.50	10.0	1.3070	0.4869	1.050	1.05
			1.3340	0.4960	1.052	

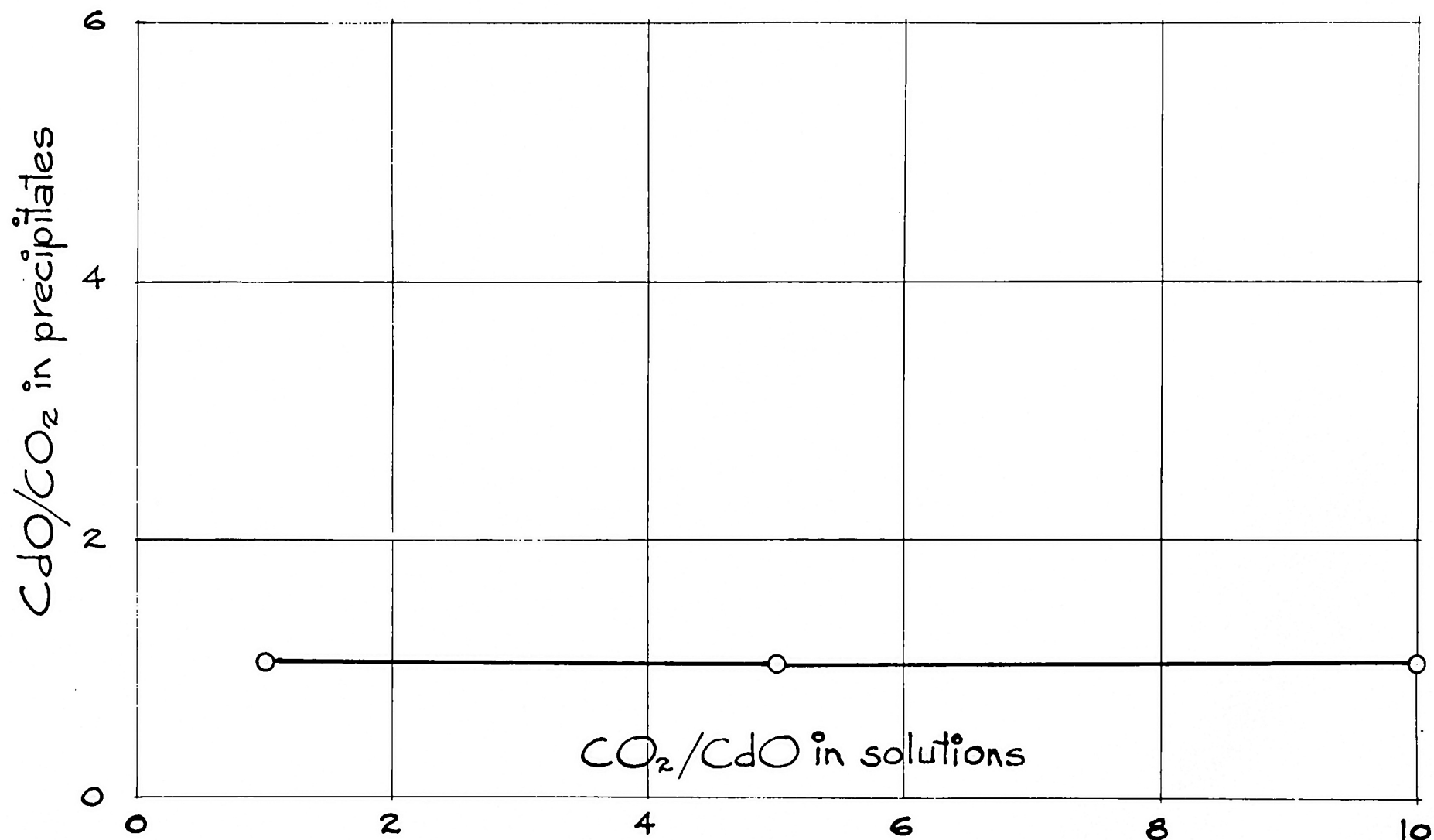


Fig 3 - CADMIUM NITRATE AND AMMONIUM CARBONATE

2.- Carbonates de cobalt.

Par réaction de solutions de nitrate de cobalt, de titre constant, 0,05 M, avec des solutions de bicarbonate de potassium de titre différent à chaque expérience, 0,10 à 0,50 M, un composé basique défini fut obtenu. Son rapport moléculaire CoO/CO_2 a la valeur 1,20 et sa formule est $5\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$ (Tableau 3 et Figure 4).

Les carbonates de cobalt, obtenus par la réaction entre des solutions de nitrate de cobalt, de titre constant, 0,05 M, et des solutions de carbonate d'ammunium de titre différent à chaque expérience, 0,025 à 0,50 M, se décomposent rapidement à l'air. (Tableau 4 et Figure 5). En portant en abscisse l'intervalle de temps entre la précipitation et l'analyse de chaque produit, et en ordonnée la composition exprimée sous la forme du rapport moléculaire, CoO/CO_2 , on obtient la courbe de la Figure 6. Elle montre la perte rapide de gaz carbonique pendant les cinq premiers jours et elle indique qu'à l'équilibre, la valeur du rapport moléculaire CoO/CO_2 est supérieure à 2,3.

Dans des conditions analogues de concentration, avec des solutions de carbonate de potassium, Cloutier, Pelletier et Gagnon obtinrent des précipités de composition beaucoup plus basique, leurs rapports moléculaires CoO/CO_2 étant entre 2,05 et 2,58. On peut donc conclure, comme dans le cas des carbonates de cadmium, que la concentration des ions carboniques n'influe pas autant que la concentration des ions hydrogène sur la composition des précipités.

Après filtration, les carbonates furent lavés à fond à l'eau distillée froide et séchés à l'air à la température de la chambre. Parce qu'ils contenaient encore de l'eau après ce séchage, ils furent analysés en dosant l'anhydride carbonique et le métal sur les mêmes prises. L'anhydride carbonique fut absorbé dans des tubes de chaux-sodée, après avoir été libéré par l'action d'acide chlorhydrique dilué (1:1). Le cobalt fut dosé par électrolyse d'une partie aliquote de la solution résultante de chlorure de cobalt. Les carbonates furent tous trouvés libres de métal alcalin.

TABLEAU III

NITRATE DE COBALT (M/20) ET BICARBONATE DE POTASSIUM (M/10 à M/2)

Titre des solutions en moles par litre		Rap. moléc. dans solut. CO ₂ /CoO	Analyse des précipités, g.		Rap. mol. CoO/CO ₂ dans les précipités	Moyenne
Co(NO ₃) ₂	KHCO ₃		CoO	CO ₂		
0.05	0.10	2.0	1.6880	0.9935	1.268	1.27
0.05	0.30	6.0	1.4440 1.0480	0.8862 0.6414	1.213 1.220	1.22
0.05	0.50	10.0	0.9660 0.9545	0.6024 0.5909	1.197 1.206	1.20

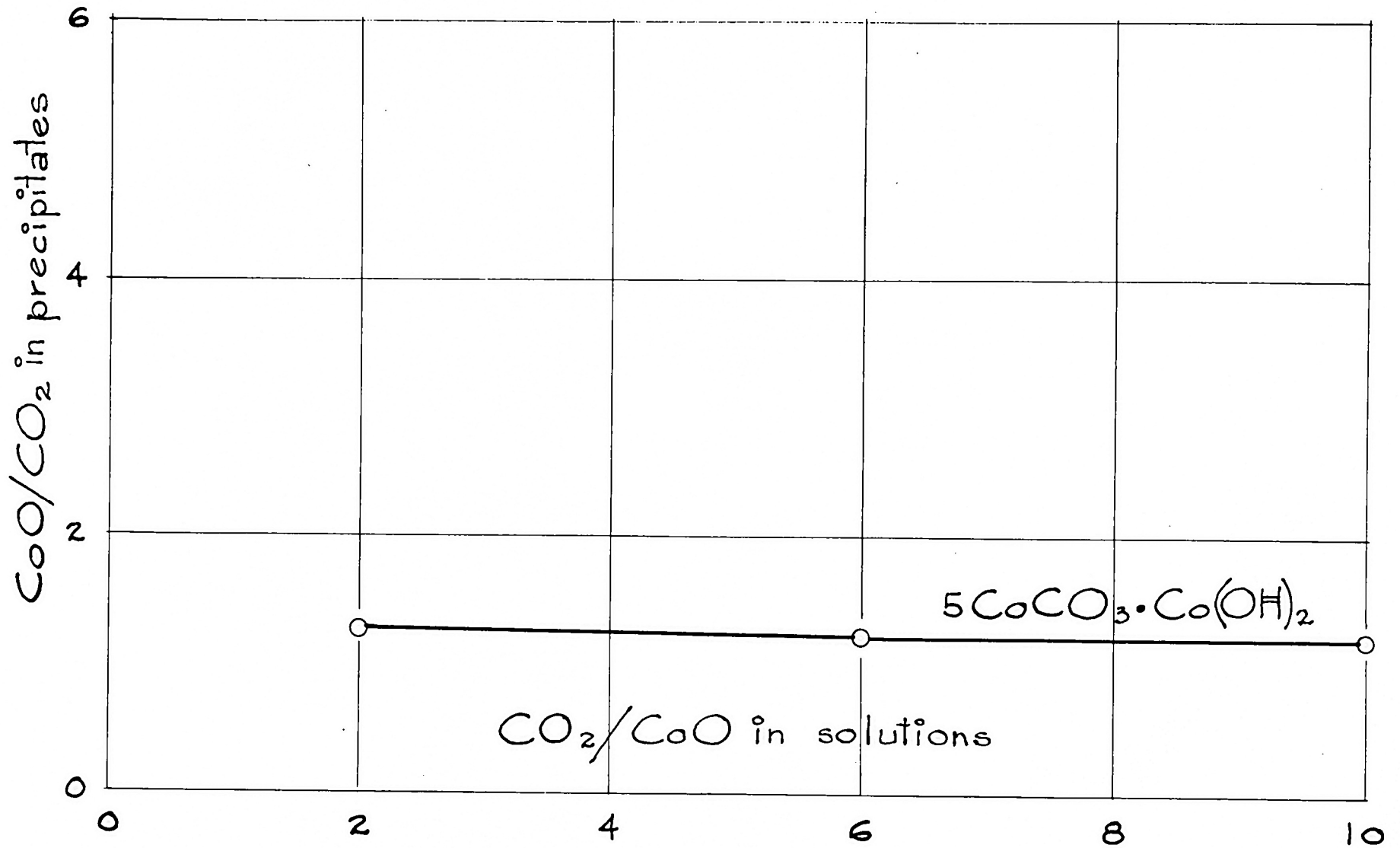


Fig. 4.- COBALT NITRATE AND POTASSIUM ACID NITRATE

TABLEAU IV

NITRATE DE COBALT (M/20) ET CARBONATE D'AMMONIUM (M/40 à M/2)

Titre des solutions en moles par litre		Rap.moléc. dans solut. CO ₂ /CoO	Analyse des précipités, g.		Rap. mol. CoO/CO ₂ dans les précipités	Moyenne	Jours entre la précipitation et l'analyse
Co(NO ₃) ₂	(NH ₄) ₂ CO ₃		CoO	CO ₂			
0.05	0.025	0.50	0.7640 0.7390	0.2740 0.2589	2.082 2.131	2.10	2
0.05	0.05	1.0	0.5850 0.6810	0.1965 0.2271	2.222 2.239	2.23	5
0.05 (seconde précipitation)	0.05	1.0	1.3050 1.1765	0.4998 0.4483	1.949 1.959	1.95	1
0.05	0.10	2.0	1.5020 1.4135	0.6727 0.6234	1.667 1.693	1.68	1
0.05	0.15	3.0	0.9815 0.9910	0.4016 0.4074	1.824 1.816	1.82	1
(seconde analyse du même précipité)			1.2570 1.3610	0.4094 0.4434	2.292 2.291	2.29	15
0.05	0.25	5.0	1.3740 1.2800	0.4933 0.4621	2.079 2.069	2.07	2
0.05	0.375	7.5	1.4480 1.5420	0.6158 0.6596	1.755 1.745	1.75	1

(complété à la page suivante)

Titre des solutions en moles par litre		Rap. moléc. dans solut. CO ₂ /CoO	Analyse des précipités, g.		Rap. mol. CoO/CO ₂ dans les précipités	Moyenne	Jours en- tre la pré- cipitation et l'analyse
Co(NO ₃) ₂	(NH ₄) ₂ CO ₃		CoO	CO ₂			
(seconde analyse du même précipité			1.3035	0.4328	2.248	2.25	10
0.05	0.50	10.0	1.4310	0.4728	2.259		
			1.5355	0.5308	2.159	2.13	3
			2.1560	0.7616	2.113		
			2.1740	0.7616	2.131		

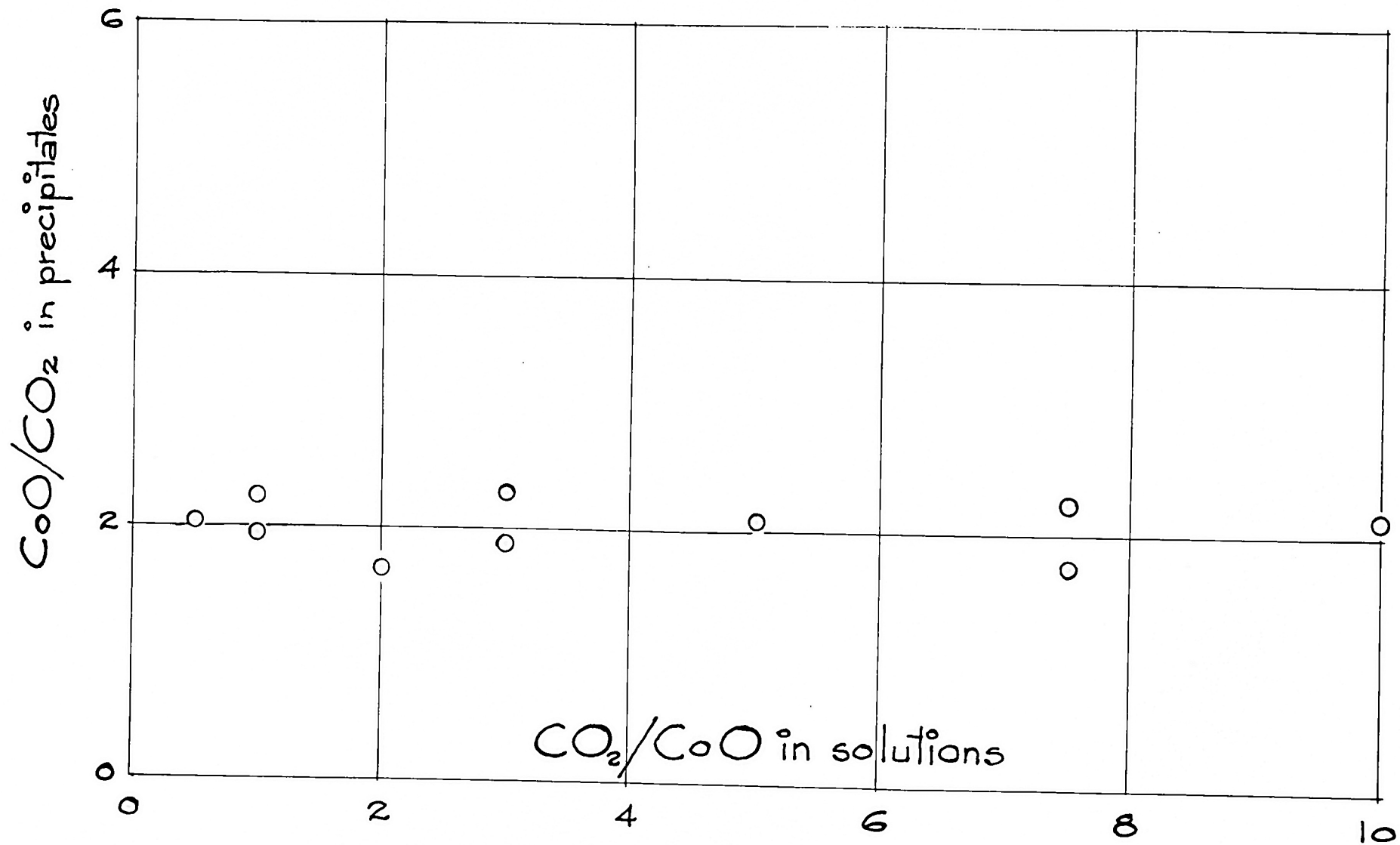


Fig. 5. COBALT NITRATE AND AMMONIUM CARBONATE.

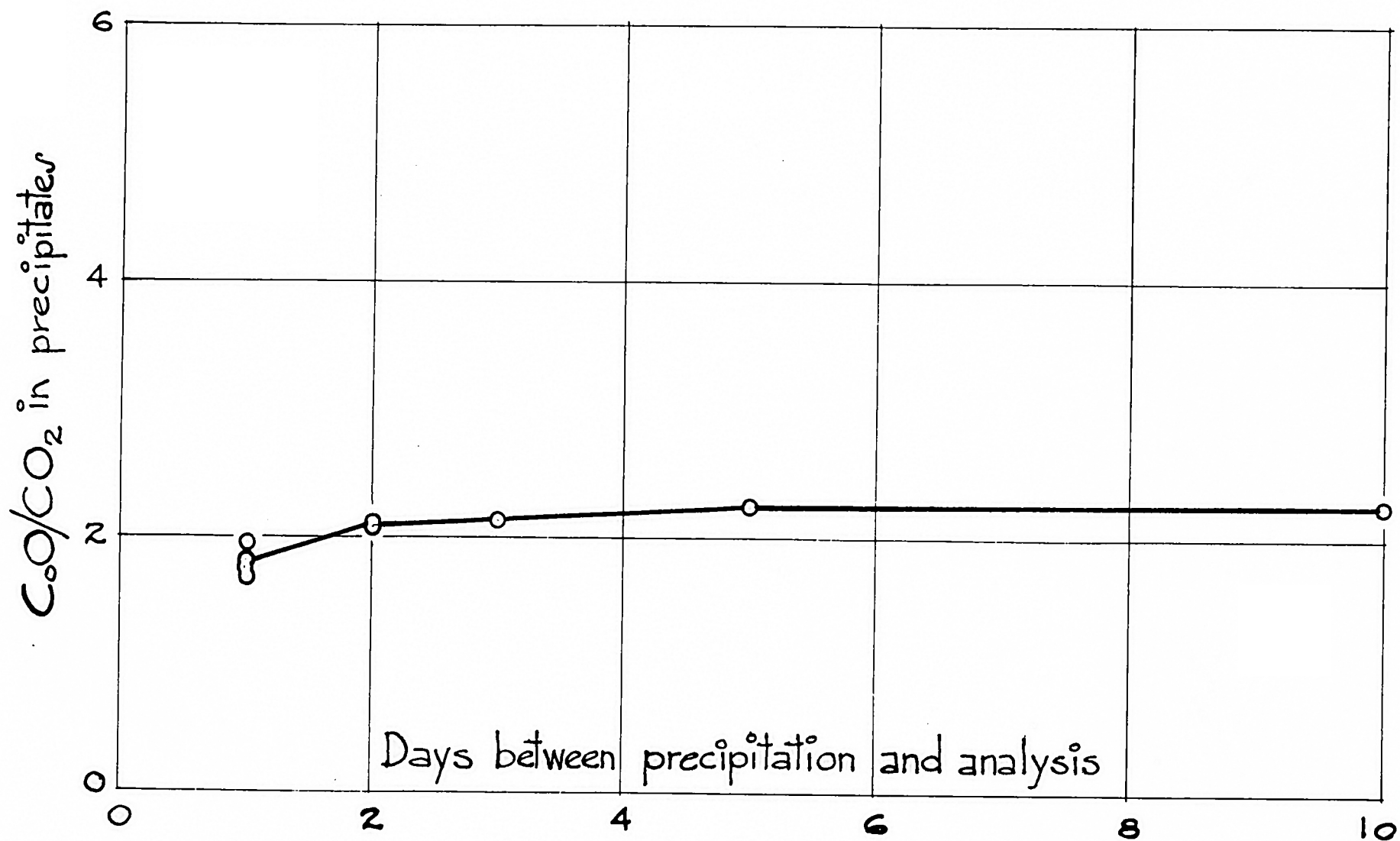


Fig. 6. COBALT NITRATE AND AMMONIUM CARBONATE.

3.- Carbonates de nickel.

Avec des solutions de nitrate de nickel de titre constant, 0,05 M, et des solutions de bicarbonate de potassium de titre différent d'une expérience à l'autre, 0,05 à 0,50 M, il fut impossible d'obtenir des produits assez abondants pour être étudiés.

Des solutions de nitrate de nickel de titre constant, 0,05 M, et des solutions de carbonate d'ammonium de titre différent d'une expérience à l'autre, 0,05 à 0,50 M, furent aussi employées. Quand le rapport moléculaire CO_2/NiO dans les solutions était inférieur à 7,0 des mélanges basiques furent obtenus et quand ce rapport était supérieur à 7,0, il ne se forma pas de précipité, le nickel restant en solution sous forme de cations nickeloammoniques (Tableau V et Figure 7).

Cloutier, Pelletier et Gagnon (6) dans des conditions analogues de concentration, mais avec le carbonate de potassium, obtinrent des carbonates de nickel plus basiques encore. La composition des carbonates de nickel, comme celle des carbonates de cadmium et des carbonates de cobalt, dépend donc plus de la concentration en ions hydrogène que de la concentration

en ions carboniques.

Les carbonates de nickel furent traités et analysés comme les carbonates de cobalt. Ils ne contenaient pas de métal alcalin.

TABLEAU V

NITRATE DE NICKEL (M/20) ET CARBONATE D'AMMONIUM (M/20 à 3/10 M)

Titre des solutions en moles par litre		Rap. moléc. dans solut. CO ₂ /NiO	Analyse des précipités, g.		Rap. mol. NiO/CO ₂ dans les précipités	Moyenne
Ni(NO ₃) ₂	(NH ₄) ₂ CO ₃		NiO	CO ₂		
0.05	0.05	1.0	0.5800	0.3391	1.282	1.28
			0.5670	0.3304	1.287	
0.05	0.15	3.0	0.9230	0.5324	1.300	1.30
			0.9560	0.5500	1.303	
0.05	0.25	5.0	0.8600	0.4839	1.332	1.33
			0.8980	0.5052	1.332	
0.05	0.30	6.0	0.7810	0.4176	1.402	1.40
			0.8070	0.4316	1.402	

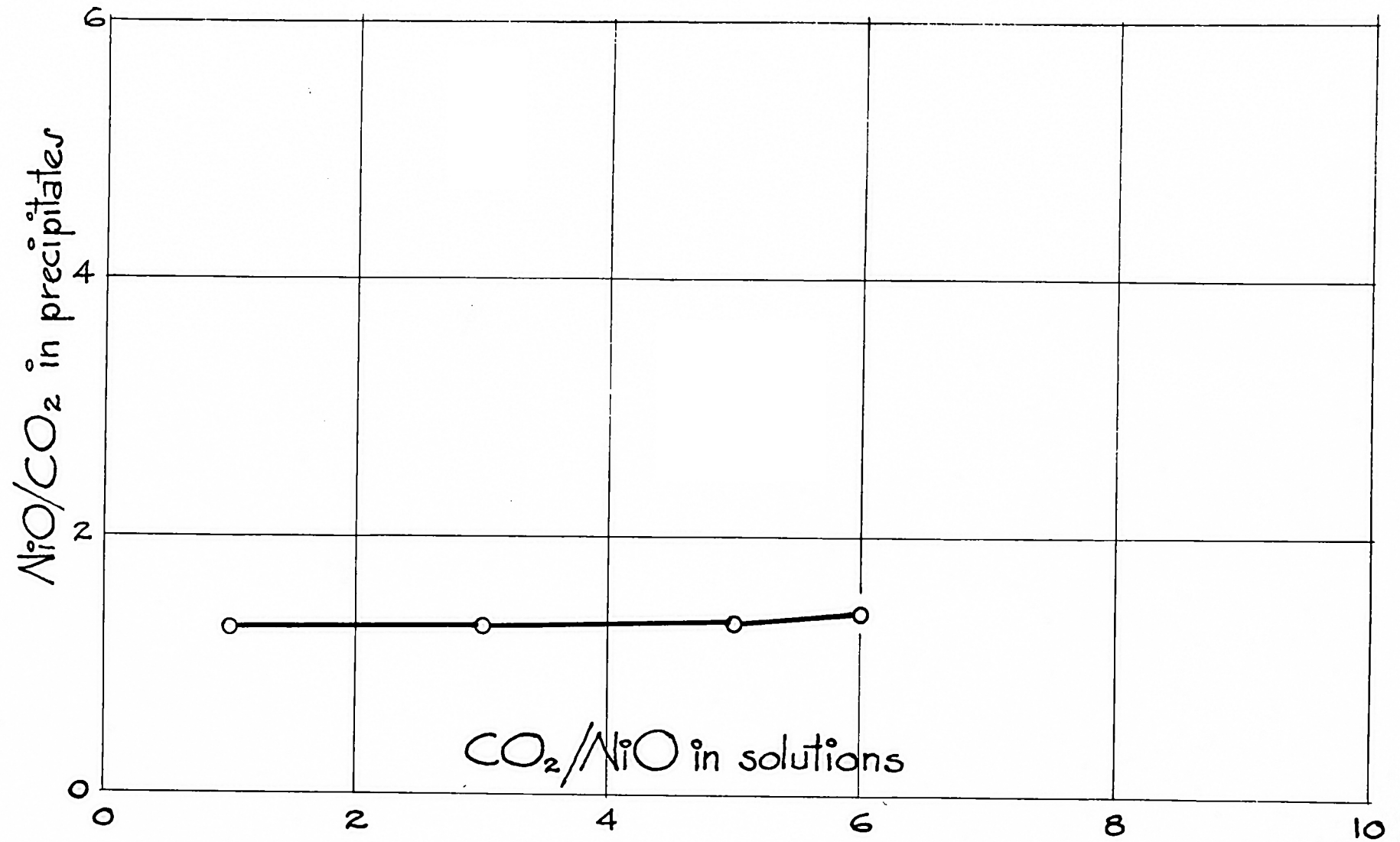


Fig. 7.- NICKEL NITRATE AND AMMONIUM CARBONATE.

4.- Carbonates et chromate de béryllium.

Quelques expériences faites dans le but d'étudier les précipitations du chromate et du carbonate de béryllium sont ici réunies.

Des solutions de nitrate de béryllium, 0,05 M, avec des solutions de bicarbonate de potassium ou des solutions de carbonate d'ammonium ne donnent que des produits instables qui dégagent du gaz carbonique immédiatement après leur formation. Ces résultats confirment ceux de Parson (8).

En faisant réagir une solution de nitrate de béryllium dont le titre était 0,05 M, avec une solution de chromate de potassium de même titre, 0,05 M, aucun précipité ne se sépara. Avec une solution plus concentrée de chromate de potassium, 0,25 M, un précipité fut formé, mais il s'hydrolysa fortement pendant le lavage. Afin de déterminer jusqu'à quel point le produit était susceptible de s'hydrolyser, il fut mis dans un grand volume d'eau et celle-ci fût bouillie pendant un quart d'heure. Après repos, la solution fut décantée et le traitement répété avec un autre volume d'eau. Après quatre ébullitions, le produit fut filtré et analysé. Une solution d'environ un gramme du produit humide dans de l'acide chlorhydrique fut

traitée par de la soude, 6 N, jusqu'à ce que le précipité formé au début se soit redissout. La solution fut alors portée à 500 c.c. et bouillie durant 50 minutes. L'hydroxyde de béryllium formé fut filtré à chaud, lavé à l'eau chaude, brûlé et pesé à l'état de BeO. Dans le filtrat, l'acide chromique fut déterminé par iodométrie. Les résultats démontrent une hydrolyse presque complète: BeO: 0,3482 g.; CrO₃: 0,0077 g.; rapport moléculaire BeO/CrO₃: 181.

5.- Influence du pH des solutions sur la composition
des carbonates

Nous avons vu que la concentration des ions hydrogène limité l'action de la concentration des ions carboniques et exerce ainsi une forte influence sur la composition des carbonates de cadmium, de cobalt et de nickel obtenus par précipitation. Le degré de cette influence est indiqué de façon qualitative, dans le tableau suivant où sont comparés nos résultats, obtenus avec le bicarbonate de potassium et le carbonate d'ammonium, et les résultats de Cloutier, Pelletier et Gagnon (6) obtenus avec le carbonate normal de potassium.

	Valeurs du rap. moléc. CdO/CO ₂ dans les précipités	Valeurs du rap. molécul. CoO/CO ₂ dans les précipités	Valeurs du rap. moléc. NiO/CO ₂ dans les précipités.
Solutions de KHCO ₃	1,0	de 1,22 à 1,27	----
Solutions de (NH ₄) ₂ CO ₃ pH plus élevé	1,0	de 1,75 à 2,29	de 1,29 à 1,40
Solutions de K ₂ CO ₃ (x) pH encore plus élevé	de 1,1 à 1,2	de 2,15 à 2,59	de 1,45 à 3,53

(x): D'après Cloutier, Pelletier, et Gagnon (6).

CHAPITRE II

Borates de zinc.

Nous allons tout d'abord indiquer les essais que nous avons effectués ainsi que les résultats que nous avons obtenus en traitant des solutions de nitrate de zinc par des solutions de borax et ensuite nous parlerons des réactions entre des solutions de nitrate de zinc et des solutions de borax et de soude.

1.-Nitrate de zinc et borax.

Des solutions de nitrate de zinc de titre constant, 0,05 M, et des solutions de borax de titre différent d'une expérience à l'autre, 0,05 à 0,15 M B_2O_3 , ne donnèrent que des mélanges basiques (Tableau VI et Figure 8). Quand la concentration de la solution de borax fut augmentée, le précipité devint moins basique. Les valeurs du pH des eaux-mères furent déterminées à 0,2 près. Il fut ainsi établi que le borate de zinc le plus basique fut formé en solution légèrement acide et les autres, en solution légèrement alcalines. Cela

est probablement dû à la solubilité de l'hydroxyde de zinc dans la soude provenant de l'hydrolyse de borax.

Les précipités furent filtrés, lavés à fond à l'eau distillée froide, séchés et chauffés au rouge. Chaque prise d'environ 0,5 g. fut fondue avec un mélange de carbonates de sodium et de potassium. La masse fut ensuite digérée dans un peu d'eau sur bain-marie jusqu'à désagrégation. Le carbonate de zinc fut séparé par filtration, lavé d'abord avec une solution de carbonate de sodium à 1% puis à l'eau distillée chaude et séché. Après calcination, le zinc fut dosé à l'état de ZnO. Le filtrat fut acidifié, versé dans un ballon muni d'un réfrigérant, bouilli pour chasser l'acide carbonique, puis dilué à 250 c.c. dans une fiole jaugée. Une prise de 50 c.c. fut neutralisée par de la soude décimormale en employant le méthylorange comme indicateur.

Un volume égal de soude fut ajouté à une autre prise de 50 c.c. et l'acide borique titré, par addition supplémentaire de soude en présence de glycérine neutralisée, la phénolphtaléine servant d'indicateur. Si on dose le zinc à l'état de pyrophosphate et l'oxyde borique par différence, les résultats concordent avec ceux obtenus en titrant l'acide borique. Les précipités que nous avons préparés ne contenaient pas de sodium.

TABLEAU VI

NITRATE DE ZINC (M/20) ET BORAX (B_2O_3 M/20 à 3/20 M)

Titre des solutions en moles par litre		Rap. moléc. dans solut. B_2O_3/ZnO	Analyse des précipités, g.		Rap. mol. ZnO/B_2O_3 dans les précipités	Moyenne	Valeurs du pH des eaux-mères
$Zn(NO_3)_2$	B_2O_3 (borax)		ZnO	B_2O_3			
0.05	0.05	1.0	1.2024	0.2911	3.53	3.53	6.6
0.05	0.10	2.0	0.4005 0.3217	0.1611 (x) 0.1305 (x)	2.127 2.110	2.12	7.8
0.05	0.15	3.0	1.2746	0.6100	1.788	1.79	7.8

(x) : par différence

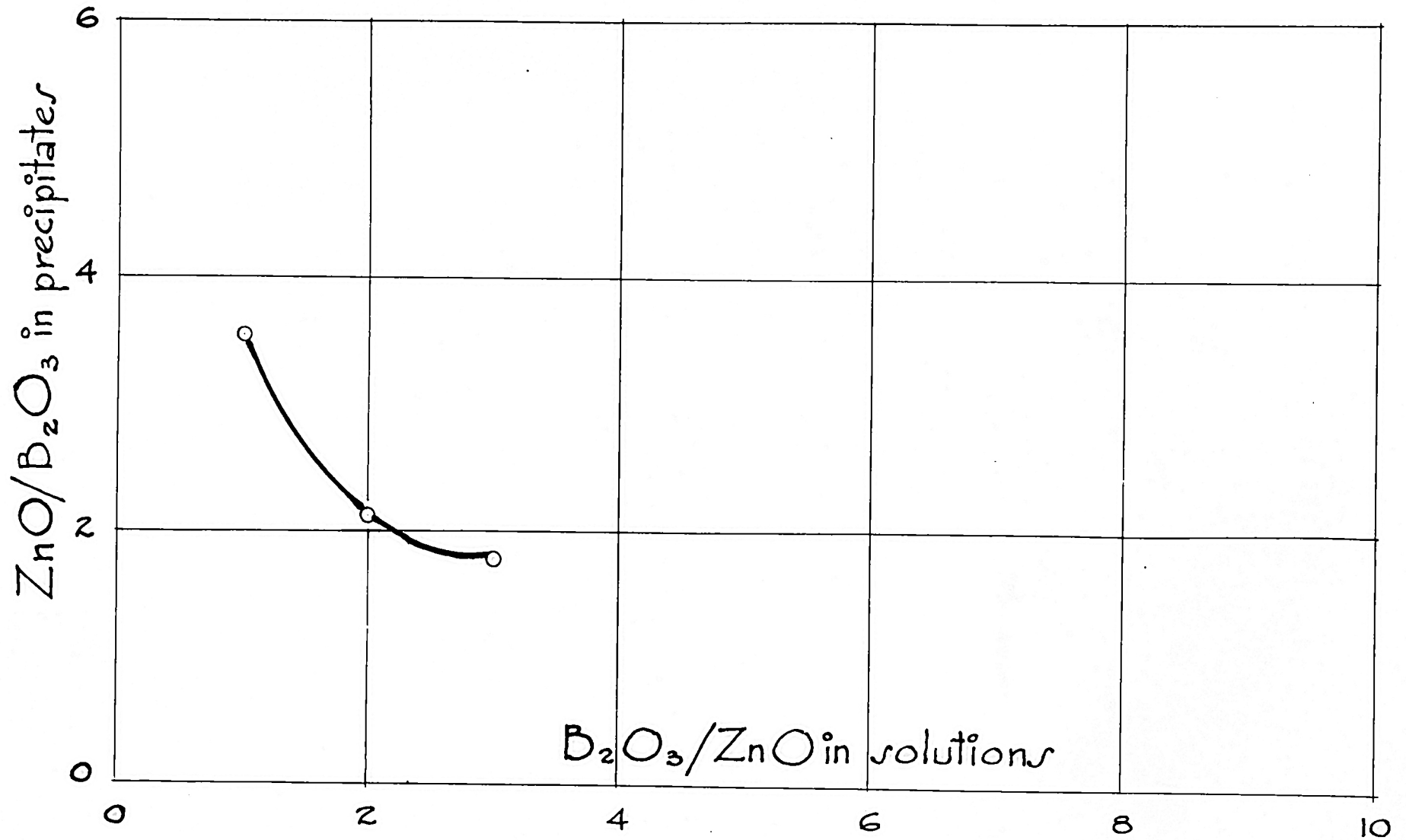


Fig.8.- ZINC NITRATE AND BORAX.

2.- Nitrate de zinc, borax et soude.

Des solutions de nitrate de zinc de titre constant, 0,05 M, et des solutions formées d'un volume de solutions de borax de titre constant, 0,05 M B_2O_3 , et d'un volume de solutions de soude de titre différent d'une expérience à l'autre, 0,05 à 0,20 M, Na_2O , produisirent toujours des mélanges basiques.

La basicité des mélanges augmenta très rapidement quand la concentration de la soude fut augmentée. Quand le rapport moléculaire Na_2O dans les solutions atteignit la valeur 4, le produit consistait presque entièrement d'hydroxyde de zinc (Tableau VII et Figure 9). On peut expliquer ceci d'après la loi d'action de masse. La soude ajoutée empêche l'hydrolyse du borax.

Le précipité le moins basique fut obtenu en employant, au lieu d'une solution de soude, une solution d'acide borique 0,10 M B_2O_3 . Tous les précipités furent traités et analysés comme ceux de la série précédente. Ils ne contenaient pas de sodium.

TABLEAU VII

NITRATE DE ZINC (M/20), BORAX (B_2O_3 M/20), SOUDE (Na_2O M/20 à M/5) ET ACIDE BORIQUE (B_2O_3 M/10)

Titre des solutions en moles par litre			Rap. moléc. dans solut.	Analyse des précipités, g.		Rap.mol. ZnO/B_2O_3 dans les précipités	Moyenne	Valeurs du pH des eaux mères
$Zn(NO_3)_2$ 4 litres	B_2O_3 (borax) 2 litres	Na_2O 2 litres	Na_2O/ZnO	ZnO	B_2O_3			
0.05	0.05	0.05	0.5	1.6176	0.2598(x)	5.328	5.33	6.6
0.05	0.05	0.10	1.0	1.5272	0.0522	25.03	25.0	9.2
0.05	0.05	0.20	2.0	1.4086	0.0045	269.06	269.	9.6
		B_2O_3 (ac.bor.) 2 litres	Rap. moléc. dans solut. B_2O_3 (ac. bor.) <hr/> ZnO					
0.05	0.05	0.10	1.0	0.3986 0.3572	0.1278(x) 0.1148(x)	2.669 2.663	2.67	6.8
De la 7ième série:								
0.05	0.05	----	0.0	1.2024	0.2911	3.53	3.53	6.6

(x) : par différence

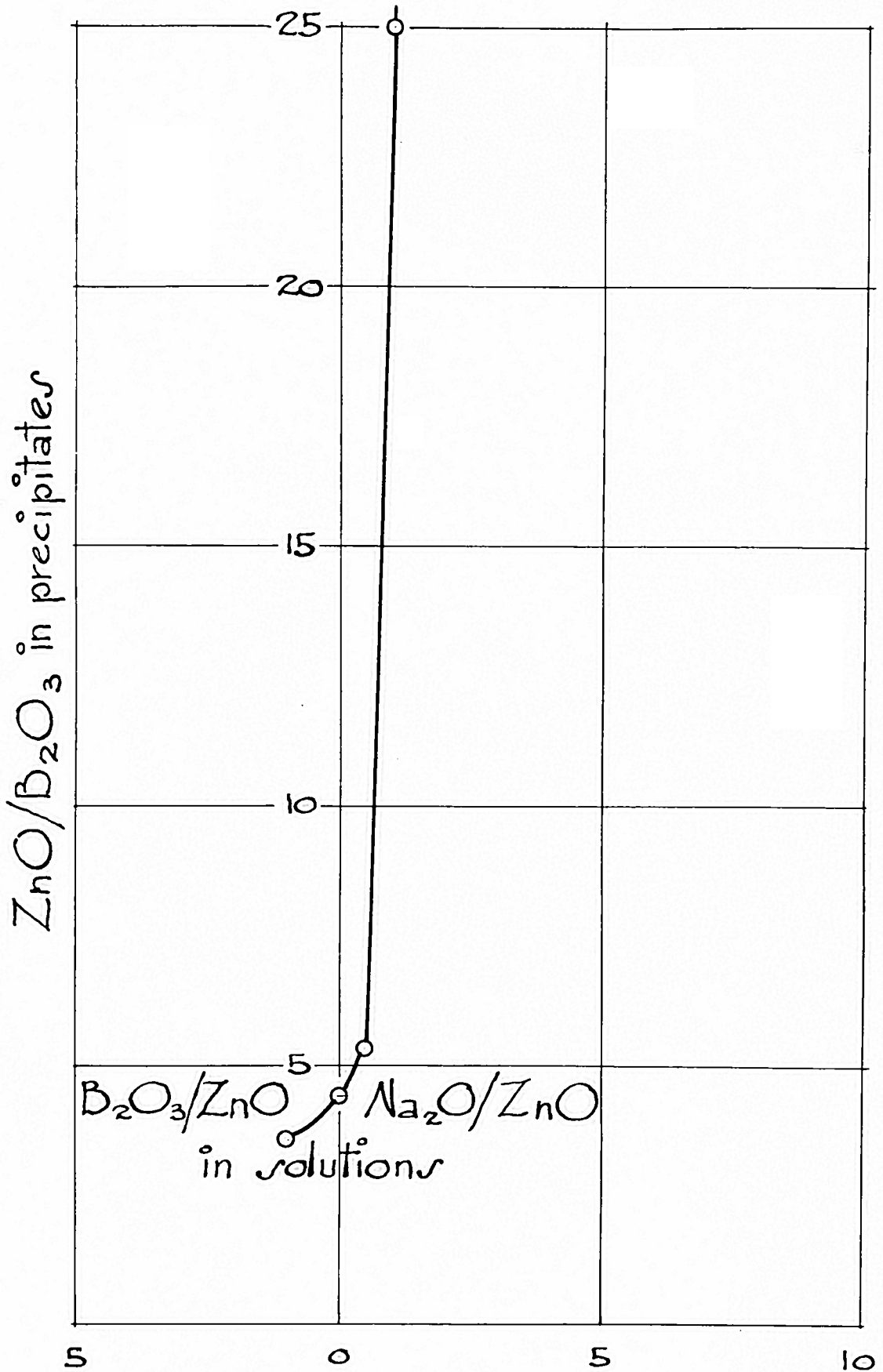


Fig. 9.- ZINC NITRATE, BORAX, SODIUM HYDROXIDE AND BORIC ACID.

CHAPITRE III

Silicates de cuivre

Nous avons d'abord fait réagir des solutions de sulfate de cuivre avec des solutions de métasilicate de sodium et ensuite des solutions de sulfate de cuivre avec des solutions de métasilicate de sodium et de soude.

1.- Sulfate de cuivre et métasilicate de sodium.

La réaction entre des solutions de sulfate de cuivre de titre constant, 0,05 M, et des solutions de métasilicate de sodium de titre différent d'une expérience à l'autre 0,025 à 0,50 M, ne produisit pas de silicate de composition définie. Certains des mélanges obtenus étaient basiques, d'autres acides, (Tableau VIII et Figure 10).

Les produits étaient très gélatineux, difficiles à laver et lents à filtrer. Ils étaient bleus quand fraîchement préparés mais certains devinrent vert foncé après lavage et séchage. Tous furent filtrés immédiatement après leur formation, lavés jusqu'à ce que

le filtrat ne donnât plus de coloration brune avec le nitrate d'argent, séchés à 90° et analysés.

Chaque prise d'environ 1,5 g. fut recouverte d'eau dans une capsule de porcelaine, traitée par 5 c.c. d'acide chlorhydrique concentré, et chauffée à siccité sur bain-marie. L'addition d'acide et l'évaporation furent répétées deux fois. Puis la masse fut humectée d'acide chlorhydrique concentré, laissée au repos pendant 15 minutes et traitée par l'eau chaude. La silice fut alors filtrée et lavée à l'eau chaude jusqu'à l'élimination de l'acide. Pour isoler ce qui restait de silice en solution, le filtrat fut évaporé à siccité et le résidu fut traité comme l'échantillon original. Les deux filtres contenant toute la silice furent séchés et brûlés ensemble au four électrique dans un creuset de platine taré. La silice fut ensuite pesée. Le résidu du traitement de la silice par l'acide fluorhydrique était négligeable.

Le filtrat contenant le cuivre fut traité par l'acide sulfurique concentré, évaporé au bain-marie et porté à 100 c.c. dans une fiole jaugée. Le cuivre fut ensuite dosé par électrolyse sur une prise de 50 c.c.

Les précipités étaient tous libres de sodium.

TABLEAU VIII

SULFATE DE CUIVRE (M/20) ET METASILICATE DE SODIUM (M/40 à M/2)

Titre des solutions en moles par litre		Rap. moléc. dans solut.	Analyse des précipités, g.		Rap. mol. CuO/SiO ₂ dans les précipités	Moyenne
CuSO ₄	Na ₂ SiO ₃	SiO ₂ /CuO	CuO	SiO ₂		
0.05	0.025	0.5	0.9423 0.9788	0.2216 0.2322	3.210 3.182	3.20
0.05	0.05	1.0	0.8004 0.9132	0.5076 0.5812	1.187 1.186	1.19
0.05	0.10	2.0	0.8206 0.8151	0.5726 0.5706	1.082 1.078	1.08
0.05	0.15	3.0	0.6424 0.6053 0.6654	0.5294 0.4926 0.5554	0.916 0.928 0.904	0.92
0.05	0.25	5.0	0.7350 0.7515	0.5854 0.5982	0.948 0.948	0.95
0.05	0.50	10.0	0.6294 0.6349	0.6256 0.6442	0.759 0.744	0.75

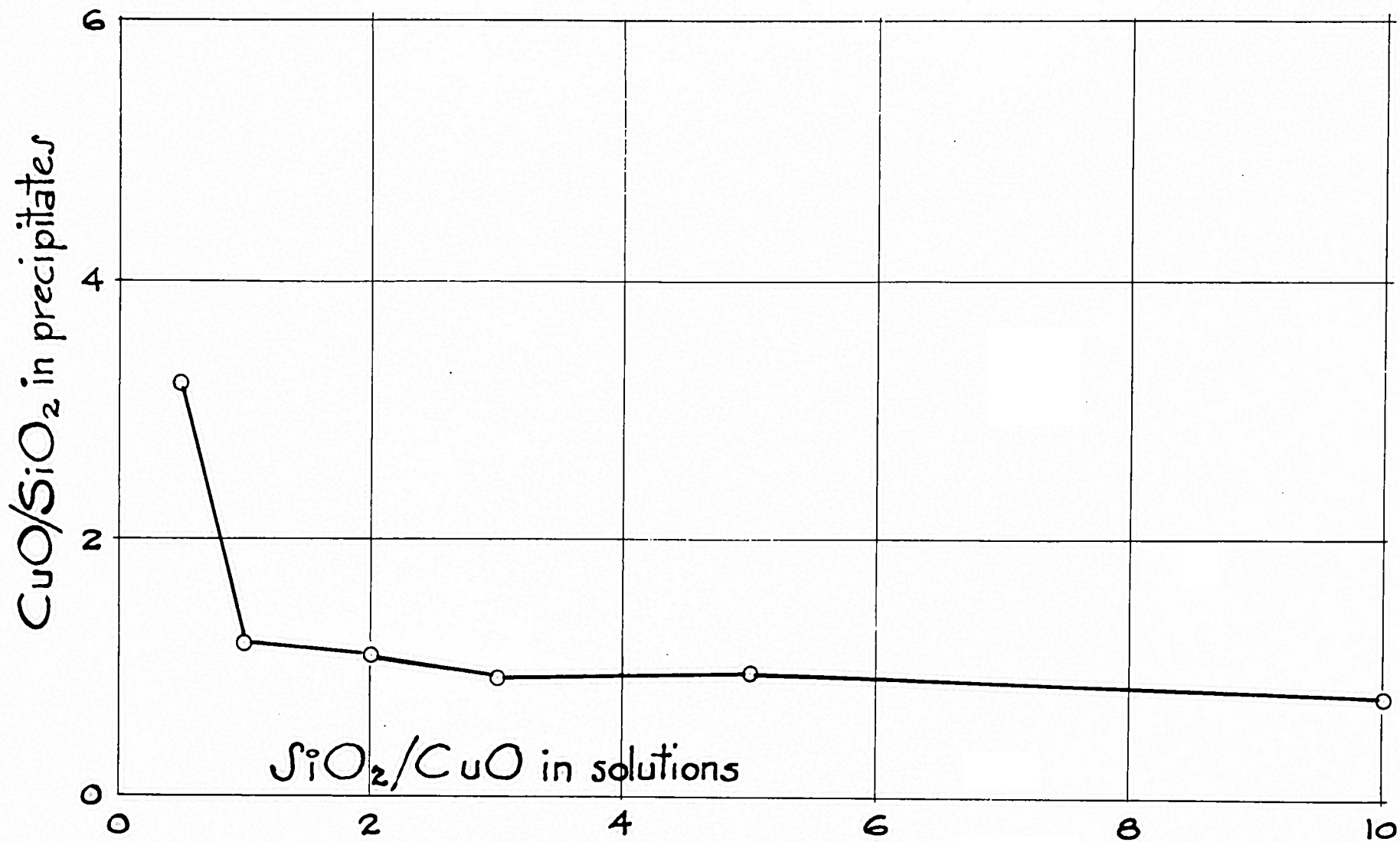


Fig. 10.-COPPER SULPHATE AND SODIUM METASILICATE

2.- Sulfate de cuivre, métasilicate de sodium et soude

Dans cette série d'expérience, nous avons employé des solutions de sulfate de cuivre de titre constant, 0,05 M, et des solutions formées d'un volume de solutions de métasilicate de sodium de titre constant, 0,05 M, et d'un volume de solutions de soude de titre différent à chaque expérience, 0,025 à 0,25 Na₂O. Seulement des mélanges basiques furent obtenus (Tableau IX et Figure 11). Ils avaient les mêmes propriétés physiques apparentes que les précipités de la série précédente et ils furent traités et analysés de la même façon.

Aucun ne contenait de sodium.

TABLEAU IX

SULFATE DE CUIVRE (M/20), METASILICATE DE SODIUM (M/20) ET SOUDE (Na₂O M/40 à M/4)

Titre des solutions en moles par litre			Rap. moléc. dans solut. Na ₂ O/CuO	Analyse des précipités, g.		Rap. mol. CuO/SiO ₂ dans les précipités	Moyenne
CuSO ₄ 4 litres	Na ₂ SiO ₃ 2 litres	Na ₂ O 2 litres		CuO	SiO ₂		
0.05	0.05	0.025	0.25	1.0249 0.9708	0.2478 0.2368	3.122 3.095	3.11
0.05	0.05	0.125	1.25	1.1015 1.0990	0.2332 0.2320	3.565 3.575	3.57
0.05	0.05	0.25	2.5	1.1175 1.1290	0.1992 0.2010	4.235 4.240	4.24

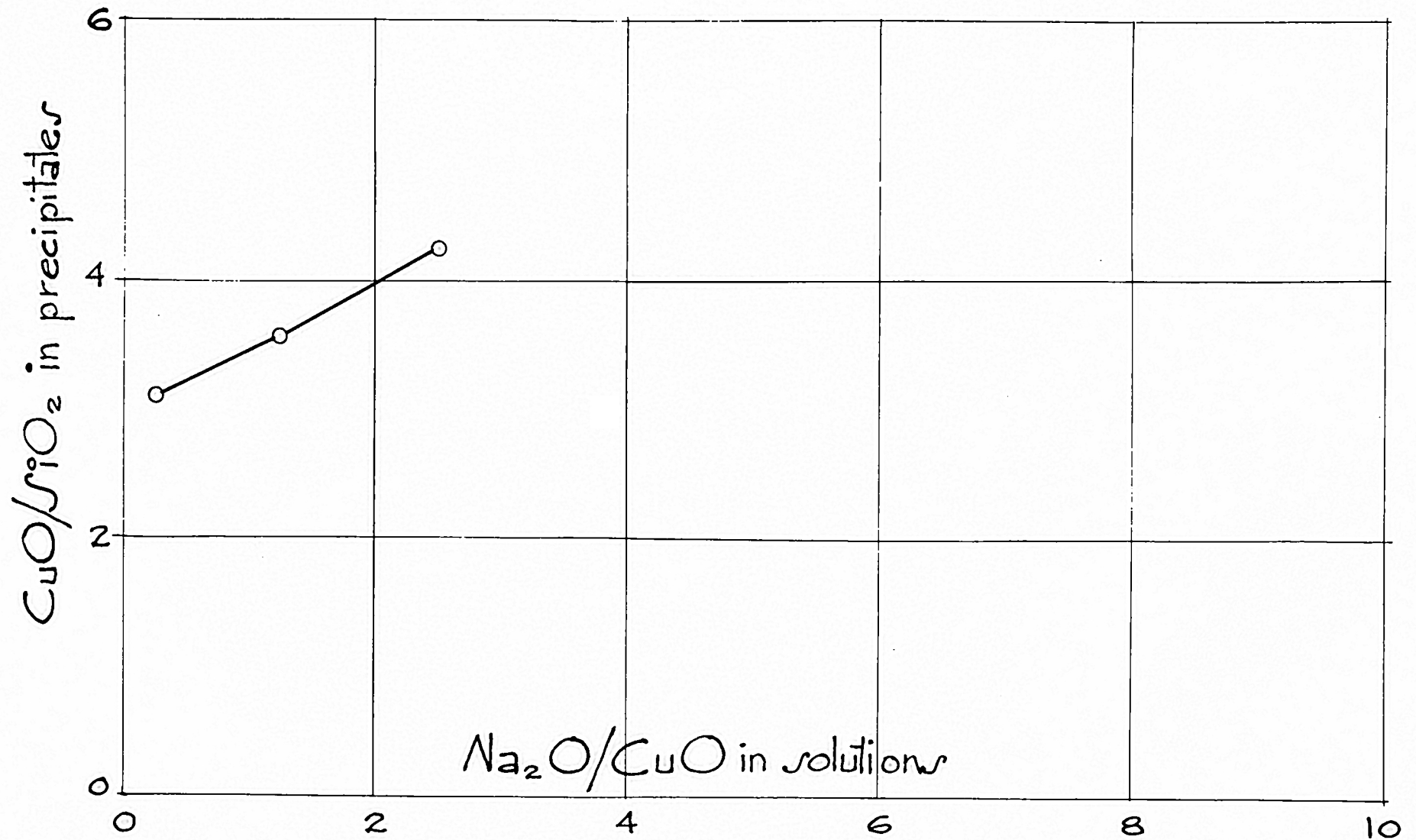


Fig. 11:- COPPER SULPHATE, SODIUM METASILICATE AND SODIUM HYDROXIDE.

CHAPITRE IV

Arséniates de plomb.

Dans ce chapitre nous étudierons les réactions entre les solutions des composés suivants:

- 1.- Nitrate de plomb et acide arsénique.
- 2.- Nitrate de plomb et arséniate monopotassique.
- 3.- Acétate de plomb et acide arsénique.
- 4.- Chlorure de plomb et acide arsénique.
- 5.- Nitrate de plomb et arséniate bipotassique.
- 6.- Nitrate de plomb, acide arsénique et potasse.
- 7.- Nitrate de plomb, acide arsénique et ammoniacque.

Ensuite nous indiquerons quelle est l'influence du pH des solutions sur la composition des précipités.

1.- Nitrate de plomb et acide arsénique.

La réaction entre des solutions d'oxyde arsénique de titre constant, 0,05 M, et des solutions de nitrate de plomb de titre différent d'une expérience à l'autre, 0,10 à 0,50 M, produisit toujours l'arséniate secondaire de plomb. (Tableau Xb et Figure 12).

Avec des solutions de nitrate de plomb de titre constant, 0,05 M, et des solutions d'oxyde arsénique de titre différent à chaque expérience, 0,05 à 0,50 M, des produits plus acides que l'arséniate secondaire de plomb furent obtenus. Ils consistent probablement en arséniate secondaire de plomb ayant adsorbé des ions arséniques car leur acidité crût avec l'excès d'acide arsénique en solution (Tableau XIb et Figure 13).

Ces résultats démontrent clairement que si l'on veut précipiter l'arséniate secondaire de plomb à partir de solutions de nitrate de plomb et de solutions d'acide arsénique, celui-ci ne doit pas être en excès. Si l'on précipite de la façon ordinaire, la solution d'acide arsénique doit être versée dans celle de nitrate de plomb avec agitation continue afin qu'en aucun point il n'y ait d'excès d'acide arsénique. C'est pourquoi H. Rose (10) précipitait l'arséniate diplombique en traitant des solutions de nitrate de plomb par des solutions d'acide arsénique.

Toutes les eaux-mères étaient fortement acides (pH inférieur à 1,7). Quelques précipités furent divisés en deux portions: l'une fut filtrée immédiatement, l'autre fut laissée dans l'eau-mère pendant une agitation de 24 heures.

Chaque précipité (ou portion) fut séparé par filtration et lavé jusqu'à ce que le filtrat ne donnât pas de réaction pour le plomb avec l'hydrogène sulfuré et de réaction pour l'acide arsénique avec le nitrate d'argent. Il fut ensuite séché à 80-90°C., pulvérisé et analysé. L'oxyde de plomb fut dosé selon la Méthode Officielle, No. 1 de l'A.O.A.C. (16) pour l'oxyde de plomb total dans les arséniates de plomb, et l'oxyde arsénique selon la méthode "Tentative" de l'A.O.A.C. (16) pour l'oxyde arsénique total dans les arséniates de plomb. Cependant la pureté des arséniates préparés rendait superflues les opérations suivantes: a) dans la méthode de dosage de l'oxyde de plomb, le chauffage et la filtration qui suivent la mise en solution; b) dans la méthode de dosage de l'oxyde arsénique, le premier traitement par 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et l'évaporation qui suit.

Les résultats des analyses sont donnés dans le Tableau Xa.

TABLEAU Xa

NITRATE DE PLOMB (M/10 à M/2) ET OXYDE ARSENIQUE (M/ 20)

Numéros des précipités	Analyse des précipités, g.				Rap. mol. PbO/As ₂ O ₅ dans les précipités	Moyenne
	Dosage des PbO Prises	PbO	Dosage de As ₂ O ₅ Prises	As ₂ O ₅		
55-1	0.5020	0.3226	0.5012	0.1656	2.00	2.00
	0.5049	0.3242	0.5024	0.1660	2.00	
56-1	0.5004	0.3220	0.5082	0.1657	2.03	2.03
	0.5035	0.3236	0.5056	0.1643	2.03	
56-11	0.5249	0.3360	0.5253	0.1729	2.00	2.00
	0.5499	0.3529	0.5253	0.1735	2.00	
57-1	0.5131	0.3294	0.4913	0.1615	2.01	2.01
	0.4897	0.3131	0.5108	0.1681	2.00	
57-11	2.4938	0.3160	0.5062	0.1664	2.00	2.00
	0.5558	0.3539	0.4982	0.1640	1.99	

TABLEAU Xb

TABLEAU Xb

NITRATE DE PLOMB (M/10 à M/2) ET OXYDE ARSENIQUE (M/ 20)

Numéros des précipités	Titre des solutions en moles par litre		Rap. moléc. dans solut.	Rap. mol. PbO/As ₂ O ₅ dans les précipités	Valeurs du pH des eaux- mères
	Pb(NO ₃) ₂	AsO ₅	PbO/As ₂ O ₅		
55-1	0.10	0.05	2.0	2.00	1.2
56-1	0.25	0.05	5.0	2.03	1.1
56-11	0.25	0.05	5.0	2.00	
57-1	0.50	0.05	10.0	2.01	1.0
57-11	0.50	0.05	10.0	2.00	

I : filtré immédiatement après précipitation.

II : filtré après 24 heures d'agitation dans l'eau-mère.

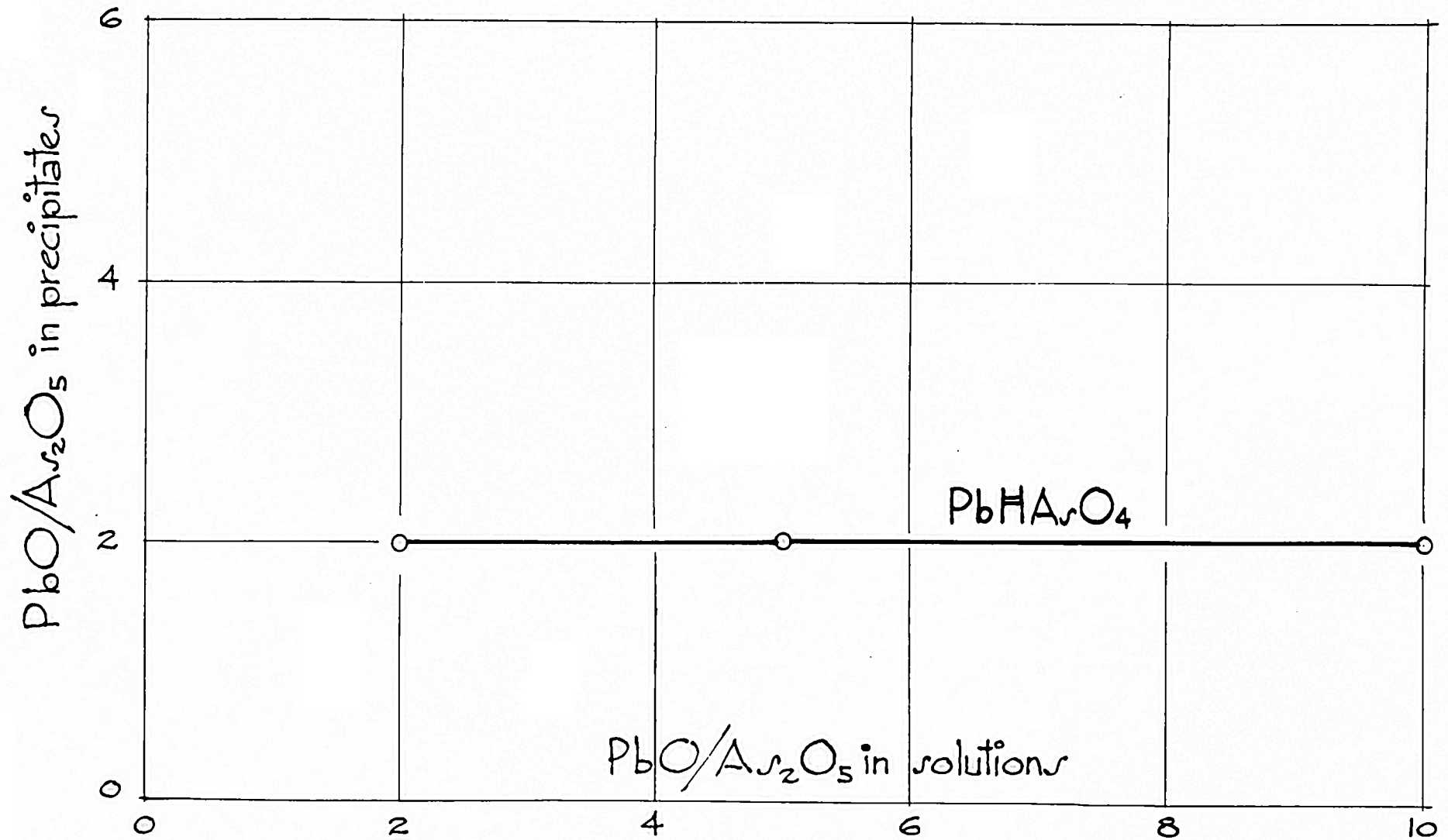


Fig. 12.- LEAD NITRATE AND ARSENIC OXIDE.

TABLEAU XI a

NITRATE DE PLOMB (M/20) ET OXYDE ARSENIQUE (M/20 à M/2)

Numéros des précipités	Analyse des précipités, g.				Rap. mol. PbO/As ₂ O ₅ dans les précipités	Moyenne
	Dosage de PbO Prises	PbO	Dosage de As ₂ O ₅ Prises	As ₂ O ₅		
51-1	0.5004	0.3161	0.5002	0.1673	1.94	1.95
	0.5006	0.3176	0.5006	0.1679	1.95	
51-11	0.5004	0.3194	0.5020	0.1671	1.97	1.97
	0.5000	0.3188	0.5028	0.1676	1.97	
52-1	0.5000	0.3122	0.5016	0.1703	1.89	1.89
	0.5002	0.3104	0.5000	0.1700	1.88	
52-11	0.5007	0.3102	0.5015	0.1709	1.87	1.88
	0.5002	0.3111	0.5001	0.1702	1.88	
53-1	0.5007	0.3040	0.5015	0.1724	1.82	1.82
	0.5008	0.3049	0.5011	0.1721	1.82	
53-11	0.5024	0.3083	0.4054	0.1398	1.83	1.83
	0.5011	0.3067	0.4002	0.1378	1.83	

TABLEAU XIb

NITRATE DE PLOMB (M/20) ET OXYDE ARSENIQUE (M/20 à M/2)

Numéros des précipités	Titre des solutions en moles par litre		Rap. moléc. dans solut.	Rap. moléc. PbO/As ₂ O ₅ dans les précipités	Valeurs du pH des eaux- mères
	Pb(NO ₃) ₂	As ₂ O ₅	As ₂ O ₅ /PbO		
51-1	0.05	0.05	1.0	1.95	1.7
51-11	0.05	0.05	1.0	1.97	
52-1	0.05	0.25	5.0	1.89	1.7
52-11	0.05	0.25	5.0	1.88	
53-1	0.05	0.50	10.0	1.82	1.2
53-11	0.05	0.50	10.0	1.83	

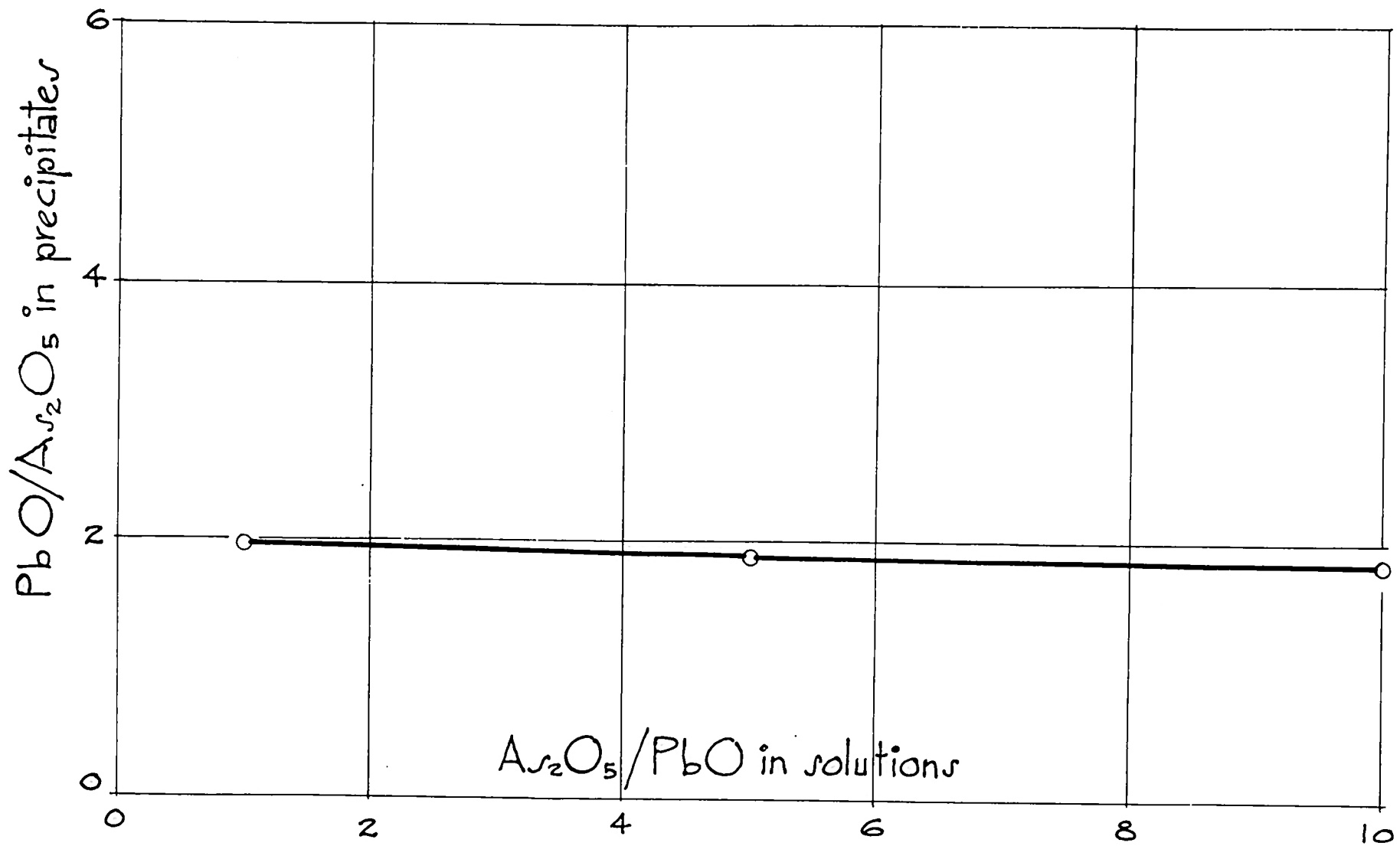


Fig.13.-LEAD NITRATE AND ARSENIC OXIDE.

2.- Nitrate de plomb et arséniate monopotassique.

Des solutions de nitrate de plomb, de titre constant, 0,05 M, et des solutions d'arséniate monopotassique, KHAsO_4 , de titre différent d'une expérience à l'autre, 0,10 à 1,00 M, furent ici employées. Les solutions d'arséniate monopotassique furent préparées par mélange de solutions de potasse et de solutions d'oxyde arsénique en quantités équivalentes.

La première expérience avec la plus faible solution d'arséniate monopotassique 0,10 M, fournit l'arséniate secondaire de plomb pur, PbHAsO_4 . Les autres solutions, dans lesquelles de plus grands excès d'arséniate monopotassique furent employés, fournirent des arséniates de plomb plus acides qui consistent probablement en arséniate secondaire de plomb ayant adsorbé des ions arséniques. (Tableau XIIb et Figure 14).

Pour précipiter à l'état pur l'arséniate secondaire de plomb à partir de solutions de nitrate de plomb, un léger excès d'arséniate monopotassique peut donc être employé, tandis qu'un léger excès d'acide arsénique est nuisible. Cependant il est plus sûr d'em-

ployer un excès de nitrate de plomb.

McDonnell et Smith (9) ont aussi préparé l'arséniate secondaire de plomb à partir de solutions de nitrate de plomb et d'arséniate monopotasique.

Chaque précipité fut filtré immédiatement après formation, puis traité et analysé tel qu'il a été indiqué au début de ce chapitre. Aucun ne contenait de potassium. Les eaux-mères étaient toutes très fortement acides (pH inférieur à 3,2). Les résultats d'analyses sont donnés au Tableau XIIIa.

TABLEAU XIIa

NITRATE DE PLOMB (M/20) ET ARSENIATE MONOPOTASSIQUE (M/10 à M)

Numéros des précipités	Analyse des précipités, g.				Rap. mol. PbO/As ₂ O ₅ dans les précipités	Moyenne
	Dosage de PbO Prises	PbO	Dosage de As ₂ O ₅ Prises	As ₂ O ₅		
84	0.5194	0.3358	0.4957	0.1642	2.01	2.01
	0.5351	0.3459	0.5618	0.1851	2.02	
85	0.5093	0.3242	0.5133	0.1730	1.94	1.95
	0.4954	0.3160	0.5230	0.1761	1.95	
86	0.5012	0.3166	0.4874	0.1655	1.91	1.91
	0.4798	0.3028	0.4869	0.1653	1.91	

TABLEAU XIIb

NITRATE DE PLOMB (M/20) ET ARSENIATE MONOPOTASSIQUE (M/10 à M)

Numéros des précipités	Titre des solutions en moles par litre			Rap. moléc. dans solut. As ₂ O ₅ /PbO	Rap. mol. PbO/As ₂ O ₅ dans les précipités	Valeurs du pH des eaux- mères
	Pb(NO ₃) ₂ 4 litres	As ₂ O ₅ 2 litres	K ₂ O 2 litres			
84	0.05	0.10	0.10	1.0	2.01	2.0
85	0.05	0.50	0.50	5.0	1.95	2.8
86	0.05	1.00	1.00	10.0	1.91	3.2

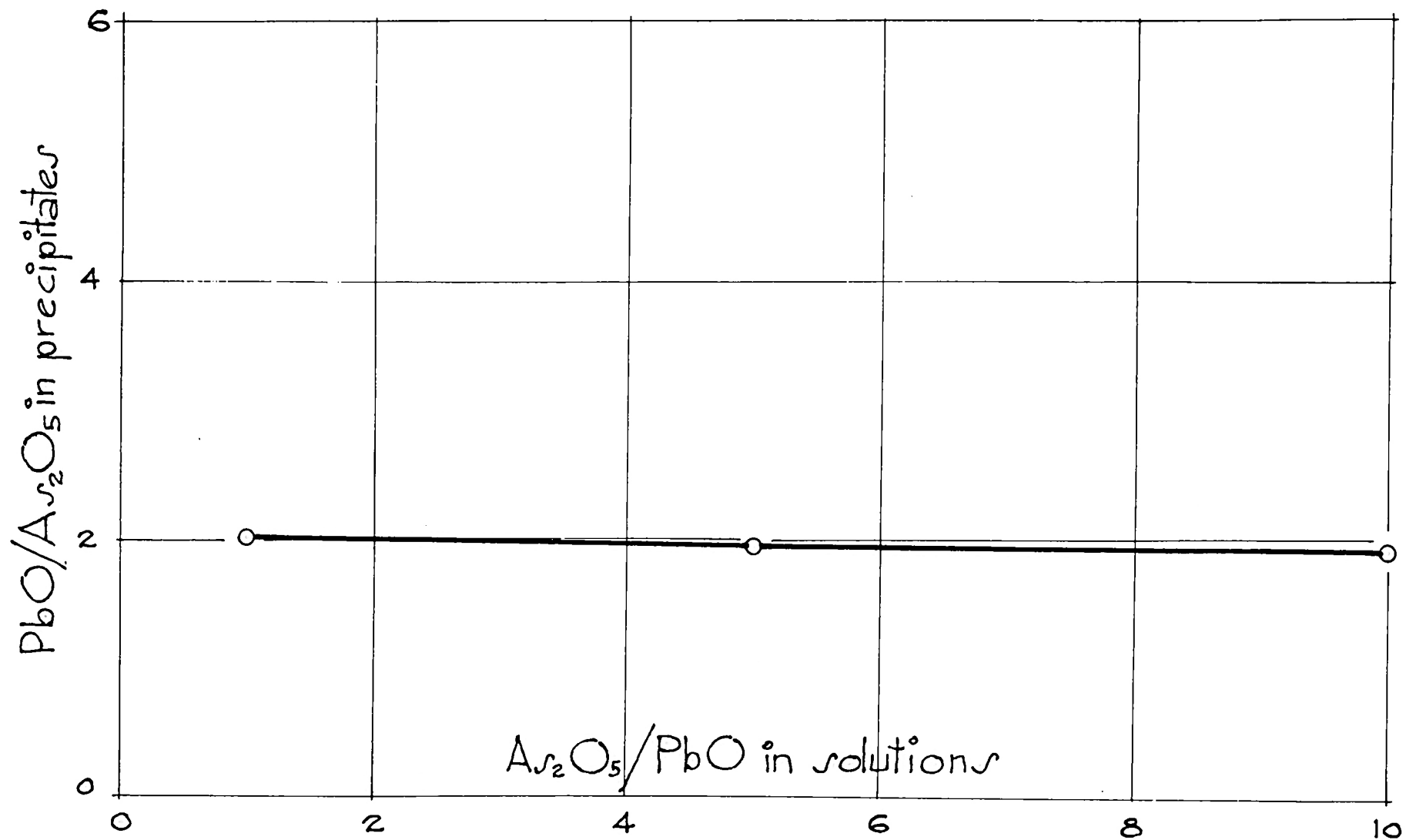


Fig. 14.-LEAD NITRATE AND MONOPOTASSIUM ARSENATE.

3.- Acétate de plomb et acide arsénique.

Par mélange d'une solution d'acétate de plomb, 0,05 M, et d'une solution d'oxyde arsénique de même titre, 0,05 M, l'arséniate secondaire de plomb pur fut obtenu. Quand des solutions plus concentrées d'oxyde arsénique furent utilisées des précipités plus acides furent formés probablement parce qu'ils adsorbaient des ions arsénique (Tableau XIIIb et Figure 15).

Pour préparer l'arséniate secondaire de plomb pur à partir de solutions d'acétate de plomb, deux équivalents d'oxyde arsénique pouvaient donc être employés, tandis qu'à partir de solutions de nitrate de plomb tout excès d'oxyde arsénique était nuisible à la pureté du produit.

Toutes les eaux-mères de cette série étaient fortement acides (pH inférieur à 2,1). Les arséniates furent filtrés aussitôt formés, puis traités et analysés tel qu'il a été indiqué au début du chapitre.

Les résultats des analyses sont donnés au Tableau XIIIa.

Les précipités furent filtrés aussitôt après leur formation, lavés à fond à l'eau distillée et séchés entre 80°-90°C. L'oxyde arsénique et l'oxyde de plomb furent dosés tel qu'indiqué au début du chapitre.

Le chlore fut dosé à l'état de chlorure d'argent en traitant une solution de 0,5 g. du précipité dans de l'acide nitrique dilué (10%) par une solution de nitrate d'argent.

TABLEAU XIIIa

ACETATE DE PLOMB (M/20) ET OXYDE ARSENIQUE (M/20 à M/2)

Numéros des précipités	Analyse des précipités, g.				Rap. mol. PbO/As ₂ O ₅ dans les précipités	Moyenne
	Dosage de PbO Prises	PbO	Dosage de As ₂ O ₅ Prises	As ₂ O ₅		
66	0.5386	0.3479	0.5167	0.1720	1.99	1.99
	0.5106	0.3298	0.5169	0.1722	1.99	
67	0.4776	0.3046	0.4789	0.1607	1.96	1.96
	0.4894	0.3135	0.4965	0.1666	1.97	
68	0.5198	0.3220	0.5013	0.1697	1.94	1.94
	0.4981	0.3177	0.5325	0.1801	1.94	

TABLEAU XIIIb

ACETATE DE PLOMB (M/20) ET OXYDE ARSENIQUE (M/20 à M/2)

Numéros des précipités	Titre des solutions en moles par litre		Rap. moléc. dans solut.	Rap. mol. PbO/As ₂ O ₅ dans les précipités	Valeurs du pH des eaux- mères
	Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	As ₂ O ₅	As ₂ O ₅ /PbO		
66	0.05	0.05	1	1.99	2.1
67	0.05	0.25	5	1.96	1.5
68	0.05	0.50	10	1.94	1.5

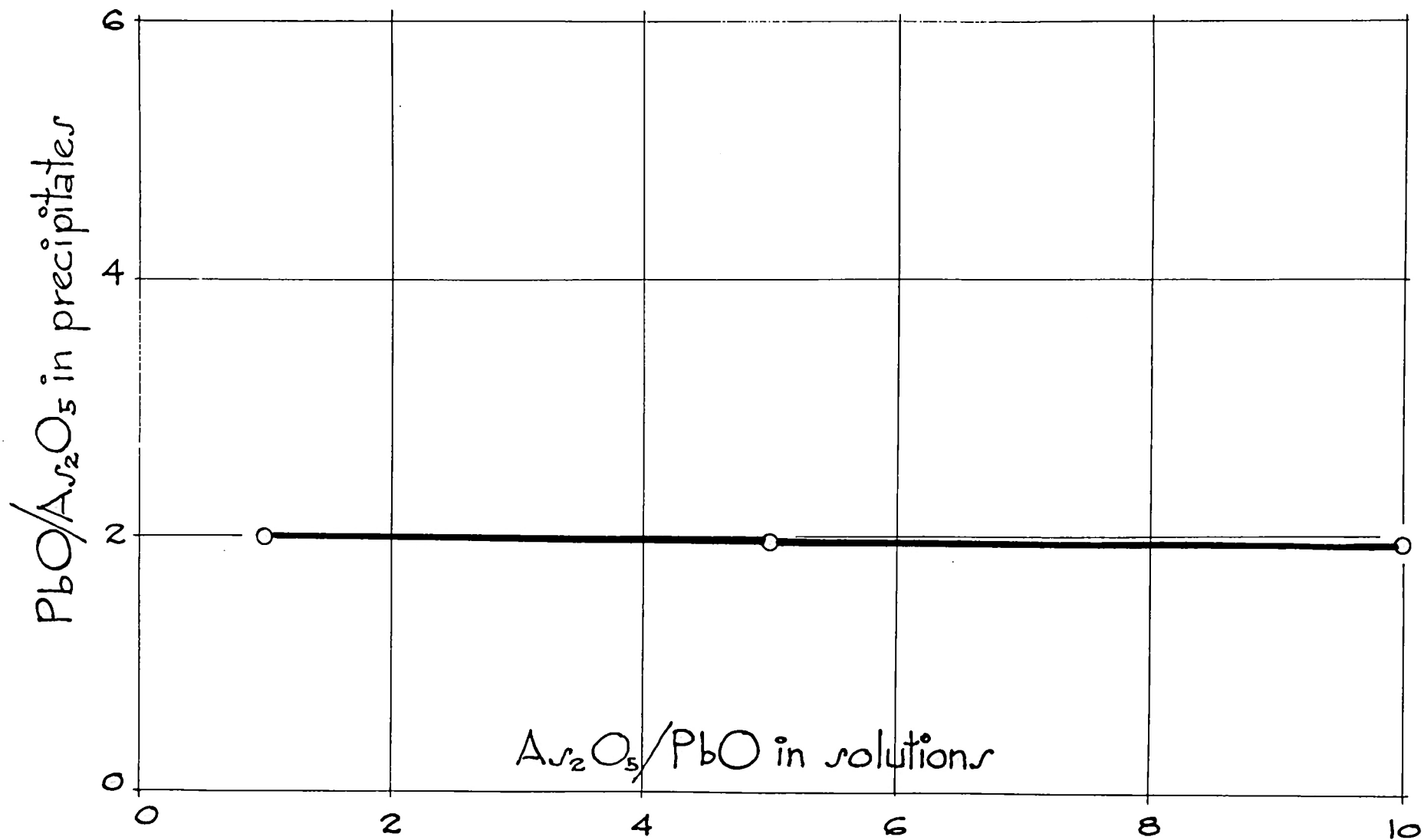


Fig.15.-LEAD ACETATE AND ARSENIC OXIDE .

4.- Chlorure de plomb et acide arsénique.

Avec des solutions de chlorure de plomb de titre fixe, 0,033 M, et des solutions d'oxyde arsénique de titre différent d'une expérience à l'autre, 0,033 à 0,50 M, des précipités de composition non-définie furent obtenus. Ils contenaient du chlore.

McDonnell et Smith (21) ont préparé un chloro-arséniate de plomb ne différant de la mimétite, $Pb_4(PbCl)(AsO_4)_3$, que par une teneur en chlore un peu trop élevée. Nous avons obtenu un précipité semblable avec une solution de chlorure de plomb, 0,033 M, et une solution d'oxyde arsénique de même titre, 0,033 M. Par augmentation du titre de la solution d'oxyde arsénique les produits contenaient plus d'oxyde arsénique et moins d'oxyde de plomb et de chlore (Tableau XIV et Figure 16).

Gmelin (20) affirme que l'arséniate secondaire de plomb, $PbHASO_4$, est le produit de la réaction du chlorure de plomb avec l'acide arsénique. McDonnell et Smith (9) prétendent qu'un chloro-arséniate est généralement formé mais que l'arséniate secondaire peut aussi être produit dans certaines conditions. Nous n'avons obtenu ni l'arséniate secondaire ni de chloro-arséniate défini. Toutes les eaux-mères furent très acides (pH inférieur à 1,6).

TABLEAU XIV

CHLORURE DE PLOMB (M/30) ET OXYDE ARSENIQUE (M/30 à M/3)

Titre des solutions en moles par litre		Rap. moléc. dans solut. As ₂ O ₅ /PbO	Analyse des précipités, %				Total
PbCl ₂	As ₂ O ₅		PbO	As ₂ O ₅	Cl	moins équivalent du chlore en oxygène	
0.033	0.033	1.0	74.65	22.86	2.91	0.66	99.76
			74.66	22.84	2.92	0.66	99.76
0.033	0.166	5.0	72.72	24.40	2.70	0.61	99.21
			72.55	24.38	2.70	0.61	99.02
0.033	0.333	10.0	69.75	27.60	1.82	0.41	98.76
			69.84	27.59	1.82	0.41	98.84
Composition de la mimétite, Pb ₄ (PbCl)(AsO ₄) ₃ :			74.99	23.17	2.38	0.54	100.00
Composition du chloro-arséniate de McDonnell et Smith :			74.64	22.81	2.72	0.61	99.56

Percentage of constituents in precipitates

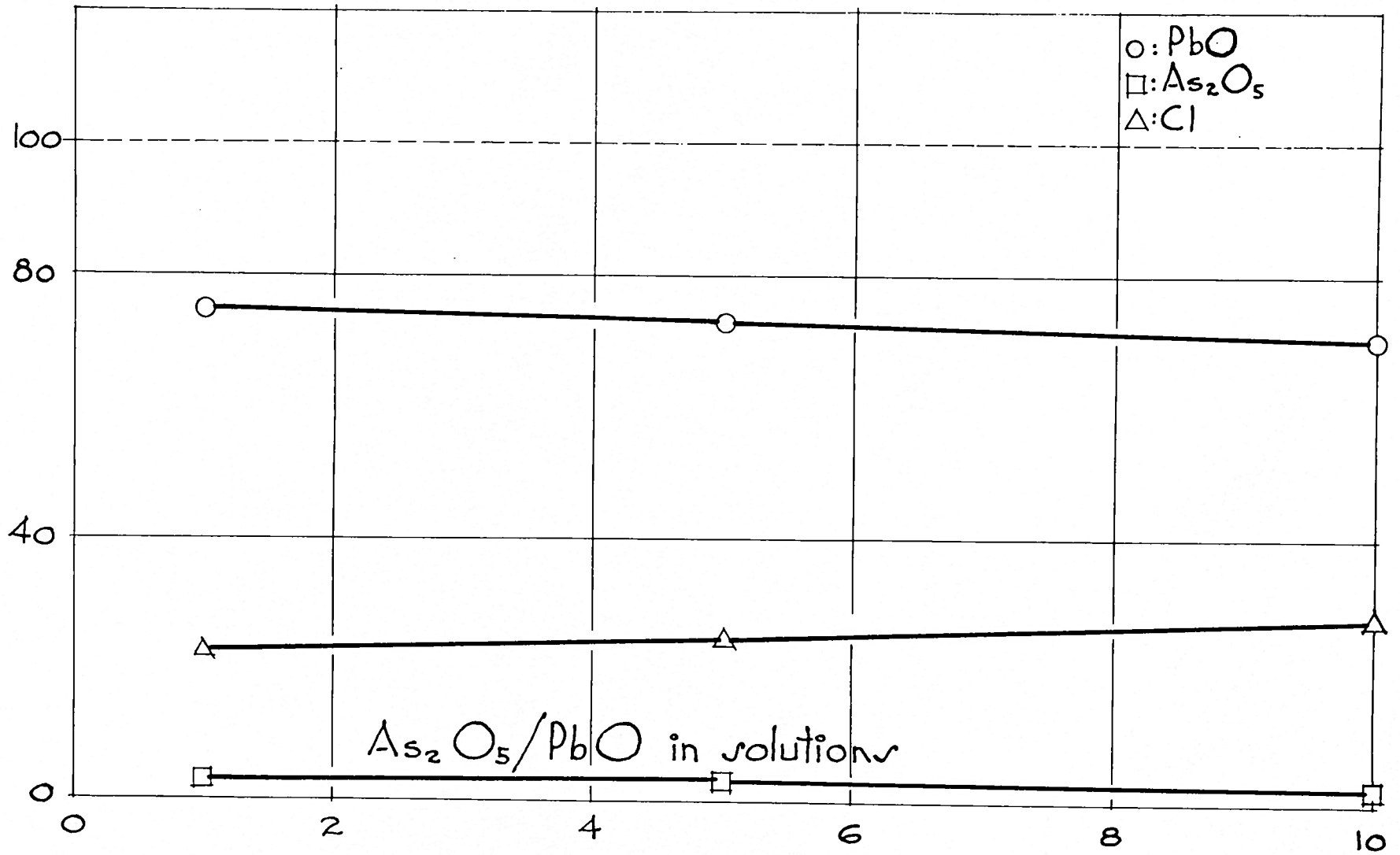


Fig 16. LEAD CHLORIDE AND ARSENIC OXIDE

5.- Nitrate de plomb et arséniate secondaire de potassium.

Dans cette série d'expériences, nous avons employé des solutions de nitrate de plomb de titre fixe, 0,05 M, et des solutions d'arséniate secondaire de potassium, K_2HAsO_4 , de titre différent d'une expérience à l'autre, 0,05 à 1,00 M. Les solutions de l'arséniate bipotassique furent préparées en mélangeant à chaque expérience une solution d'oxyde arsénique et une solution de potasse. Avec la solution d'arséniate de potassium la plus diluée, 0,05 M, l'arséniate secondaire de plomb pur fut obtenu en milieu fortement acide. En augmentant le titre de la solution d'arséniate de potassium les eaux-mères devinrent plus alcalines et les précipités plus basiques. L'arséniate tertiaire de plomb, $Pb_3(AsO_4)_2$, fut obtenu quand les valeurs du rapport moléculaire As_2O_5/PbO dans les solutions étaient entre 2,5 et 4,0. L'eau-mère était alors faiblement alcaline (pH: 7,45-7,6). Avec de plus grands excès d'arséniate secondaire de potassium, un précipité de composition définie fut obtenu. Son rapport moléculaire, PbO/As_2O_5 , avait la valeur 3,11, ce qui correspond à la formule $9Pb_3(AsO_4).Pb(OH)_2$. Ces résultats confirment ceux de McDonnell et Smith (13) qui ont affirmé que l'arséniate tertiaire de plomb ne peut exister en solution que dans des conditions spécifiques comme produit intermédiaire

entre l'arséniate secondaire et un arséniate basique défini.

Dans la littérature, on ne mentionne pas de précipitations de sels de plomb par l'arséniate secondaire de potassium mais de nombreux auteurs ont employé l'arséniate bisodique qui est plus commun. La plupart de ces chercheurs (9) (11) (12) obtinrent un produit légèrement plus basique que l'arséniate secondaire de plomb mais quelques-uns (17) (18), opérant en solution diluées, précipitèrent l'arséniate secondaire pur. Nos résultats montrent que si un excès d'arséniate bipotassique est employé, le milieu devient alcalin et l'arséniate secondaire de plomb ne peut être obtenu. Si l'on acidifie le milieu, il se forme dans la solution un excès d'acide arsénique et l'arséniate secondaire de plomb précipite mais il n'est pas pur car il adsorbe des ions arséniques. En somme, deux conditions sont nécessaires à la précipitation de l'arséniate secondaire pur: a) le milieu doit être fortement acide; b) il ne doit pas y avoir d'excès d'ions arséniques en solution.

Les précipités de cette série furent filtrés aussitôt formés, puis traités et analysés tel qu'indiqué au début du chapitre.

Les résultats sont donnés aux Tableaux XVa et XVb et à la Figure 17.

TABLEAU XVa

NITRATE DE PLOMB (M/20) ET ARSENIATE BIPOTASSIQUE (M/20 à M)

Numéros des précipités	Analyse des précipités, g.				Rap.mol. PbO/As ₂ O ₅ dans les précipités	Moyenne
	Dosage de PbO Prises	PbO	Dosage de As ₂ O ₅ Prises	As ₂ O ₅		
63-I	0.4837	0.3084	0.4812	0.1597	1.98	1.98
	0.4820	0.3079	0.4798	0.1596	1.98	
88	0.4891	0.3531	0.4811	0.1294	2.76	2.76
	0.4851	0.3503	0.5019	0.1355	2.75	
90	0.5139	0.3762	0.5133	0.1332	2.90	2.91
	0.5061	0.3704	0.5307	0.1373	2.91	
77	0.5618	0.4118	0.5057	0.1278	2.98	2.98
	0.5066	0.3713	0.5187	0.1313	2.98	
91	0.5102	0.3761	0.4976	0.1252	3.02	3.02
	0.4884	0.3601	0.5016	0.1264	3.01	
78	0.5322	0.3955	0.5014	0.1230	3.12	3.11
	0.5120	0.3802	0.5092	0.1253	3.11	
87	0.5361	0.3965	0.5003	0.1223	3.11	3.12
	0.5206	0.3853	0.5111	0.1250	3.12	

TABLEAU XVb

NITRATE DE PLOMB (M/20) ET ARSENIATE BIPOTASSIQUE (M/20 à M)

Numéros des précipités	Titre des solutions en moles par litre			Rap. moléc. dans solut.	Rap. mol. PbO/As ₂ O ₅ dans les précipités	Valeurs du pH des eaux- mères
	Pb(NO ₃) ₂ 4 litres	As ₂ O ₅ 2 litres	K ₂ O 2 litres	As ₂ O ₅ /PbO		
63-I	0.05	0.05	0.10	0.5	1.98	2.0
88	0.05	0.10	0.20	1.0	2.76	6.8
90	0.05	0.20	0.40	2.0	2.91	7.4
77	0.05	0.25	0.50	2.5	2.98	7.45
91	0.05	0.40	0.80	4.0	3.02	7.6
78	0.05	0.50	1.00	5.0	3.11	7.8
87	0.05	1.00	2.00	10.0	3.12	9.0

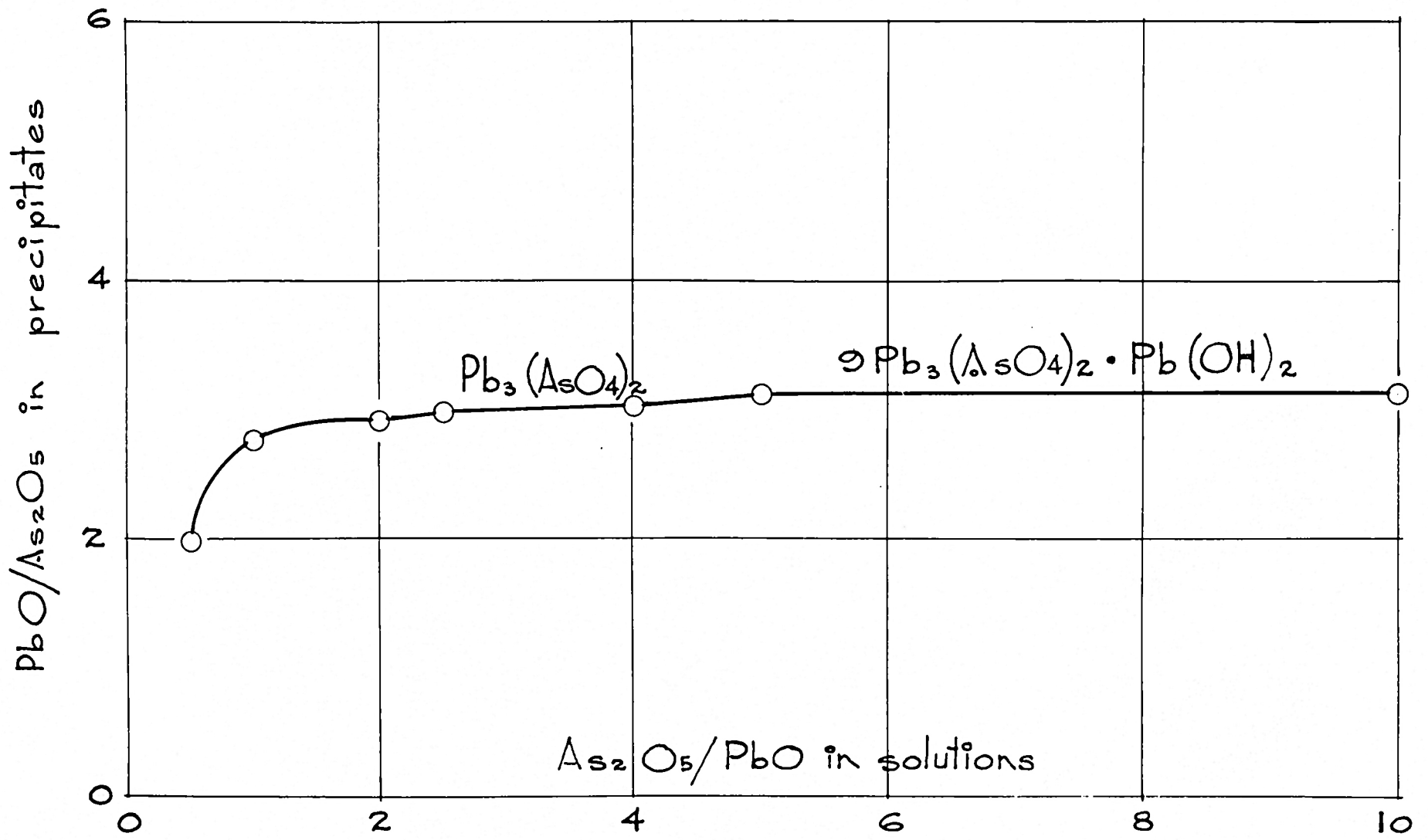


Fig 17 LEAD NITRATE AND DIPOTASSIUM ARSENATE

6.- Nitrate de plomb, acide arsénique et potasse.

Des solutions de nitrate de plomb, de titre fixe, 0,05 M, et des solutions formées d'un volume de solutions d'oxyde arsénique de titre fixe, 0,05 M, et d'un volume de solutions de potasse de titre différent d'une expérience à l'autre, 0,05 à 0,75 M K_2O , furent employées. Les premières expériences avec des solutions diluées de potasse donnèrent l'arséniate secondaire de plomb en milieux fortement acides. Avec des solutions plus concentrées de potasse, les eaux-mères devinrent alcalines et les précipités très basiques. Le composé $2Pb_3(AsO_4)_2 \cdot Pb(OH)_2$ préparé par McDonnell et Smith (14) par action de la potasse ou de la soude sur l'arséniate secondaire de plomb ne fut pas obtenu.

A la suite de certains travaux de Strömholm (19), McDonnell et Smith (14) préparèrent un arséniate basique de plomb, $8PbO \cdot As_2O_5 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, qu'ils appelèrent octo-arséniate. Une de leurs méthodes de préparation consistait à ajouter successivement des volumes égaux d'une solution de nitrate de plomb à une solution de soude et d'arséniate trisodique de rapport moléculaire Na_2O/As_2O_5 égal à 15. Le précipité était filtré après chaque addition et le filtrat employé pour la précipita-

tion suivante. Le rapport moléculaire PbO/As_2O_5 dans les précipités fut d'abord très élevé, puis il baissa jusqu'à 8,4 et se maintint à peu près à cette valeur. Les auteurs conclurent qu'au commencement beaucoup d'hydroxyde de plomb précipita avec l'octoarséniate et que l'excès de soude fut ainsi enlevé de la solution. Ensuite, l'octoarséniate seul précipita. La valeur du rapport moléculaire Na_2O/As_2O_5 en solution à ce moment n'est pas donnée. Par une autre méthode de préparation, les mêmes auteurs obtinrent de meilleurs résultats. Le rapport moléculaire PbO/As_2O_5 de l'octoarséniate variant entre 7,85 et 8,20 et ayant une moyenne de 8,05. Il est évident que l'octoarséniate n'est pas un composé très bien défini.

Les trois dernières précipitations de cette série donnèrent des arséniate de plomb dont les valeurs du rapport moléculaire PbO/As_2O_5 sont entre 7,85 et 8,44 c'est-à-dire dans les mêmes limites que les valeurs de l'octoarséniate de McDonnell et Smith. Cependant, ces résultats n'indiquent pas la formation d'un composé basique défini.

Chaque précipité fut divisé en deux portions. L'une fut séparée immédiatement par filtration, l'au-

tre, après vingt-quatre heures d'agitation de l'eau-mère. Chaque portion fut lavée et analysée d'après les méthodes citées au début du chapitre. Aucun arséniate ne contenait de potassium.

TABLEAU XvIa

NITRATE DE PLOMB (M/20), OXYDE ARSENIQUE (M/20) ET POTASSE (K₂O M/20 à 3/4 M)

Numéros des précipités	Analyse des précipités, g.				Rap. mol. PbO/As ₂ O ₅ dans les précipités	Moyenne
	Dosage de PbO Prises	PbO	Dosage de As ₂ O ₅ Prises	As ₂ O ₅		
58-I	0.5041	0.3220	0.4884	0.1610	1.99	1.98
-	0.5053	0.3210	0.5025	0.1657	1.98	
58-II	0.5047	0.3219	0.5225	0.1721	1.99	1.99
-	0.4965	0.3167	0.4884	0.1613	1.99	
63-I	0.4837	0.3084	0.4812	0.1597	1.98	1.98
-	0.4820	0.3079	0.4798	0.1596	1.98	
63-II	0.5030	0.3222	0.5350	0.1767	2.00	1.99
-	0.4848	0.3078	0.5276	0.1744	1.98	
6I-I	0.4956	0.3366	0.4985	0.1487	2.34	2.34
-	0.4953	0.3362	0.4915	0.1466	2.34	
6I-II	0.4936	0.3260	0.5002	0.1553	2.19	2.19
-	0.4969	0.3276	0.5095	0.1585	2.18	
59-I	0.4896	0.3671	0.4823	0.1099	3.39	3.38
-	0.4940	0.3694	0.4956	0.1130	3.38	
59-II	0.5671	0.4226	0.5148	0.1177	3.36	3.36
-	0.5229	0.3925	0.5378	0.1233	3.37	

(complété à la page suivante)

Numéros des précipités	Analyse des précipités, g.				Rap. mol. PbO/As ₂ O ₅ dans les précipités	Moyenne
	Dosage de PbO Prises	PbO	Dosage de As ₂ O ₅ Prises	As ₂ O ₅		
62-I	0.4829	0.4187	0.5557	0.0660	7.52	7.51
	0.4831	0.4186	0.4787	0.0570	7.49	
62-II	0.5043	0.4270	0.4897	0.0601	7.11	7.14
	0.4855	0.4154	0.4825	0.0593	7.17	
60-I	0.5243	0.4525	0.4861	0.0533	8.24	8.27
	0.4816	0.4217	0.5495	0.0597	8.30	
60-II	0.4979	0.4402	0.5198	0.0595	8.31	8.30
	0.5057	0.4471	0.4814	0.0529	8.29	
65-I	0.4840	0.4280	0.4784	0.0518	8.41	8.44
	0.4823	0.4303	0.4814	0.0522	8.47	
65-II	0.4884	0.4357	0.4969	0.0546	8.37	8.37
	0.5004	0.4469	0.5220	0.0573	8.38	
64-I	0.4970	0.4072	0.5028	0.0534	7.95	7.95
	0.4778	0.3916	0.5126	0.0544	7.96	
64-II	0.4843	0.4179	0.4936	0.0536	8.19	8.18
	0.4825	0.4168	0.5172	0.0563	8.17	

TABLEAU XVIIb

NITRATE DE PLOMB (M/20), OXYDE ARSENIQUE (M/20) ET POTASSE (K₂O M/20 à 3/4 M)

Numéros des précipités	Titre des solutions en moles par litre			Rap. moléc. dans solut.	Rap. mol. PbO/As ₂ O ₅ dans les précipités	Valeurs du pH des eaux- mères
	Pb(NO ₃) ₂ 4 litres	As ₂ O ₅ 2 litres	K ₂ O 2 litres	K ₂ O/As ₂ O ₅		
58-I	0.05	0.05	0.05	1.0	1.99	1.7
58-II	0.05	0.05	0.05	1.0	1.99	1.65
63-I	0.05	0.05	0.10	2.0	1.98	2.0
63-II	0.05	0.05	0.10	2.0	1.99	
61-I	0.05	0.05	0.15	3.0	2.34	7.35
61-II	0.05	0.05	0.15	3.0	2.19	7.25
59-I	0.05	0.05	0.25	5.0	3.38	
59-II	0.05	0.05	0.25	5.0	3.36	10.2
62-I	0.05	0.05	0.375	7.5	7.51	
62-II	0.05	0.05	0.375	7.5	7.14	12.0
60-I	0.05	0.05	0.50	10.0	8.27	12.55
60-II	0.05	0.05	0.50	10.0	8.30	12.45
65-I	0.05	0.05	0.625	12.5	8.44	12.8
65-II	0.05	0.05	0.625	12.5	8.37	
64-I	0.05	0.05	0.75	15.0	7.95	12.8
64-II	0.05	0.05	0.75	15.0	8.18	12.75

I : filtré immédiatement après précipitation

II : filtré après 24 heures d'agitation dans l'eau-mère.

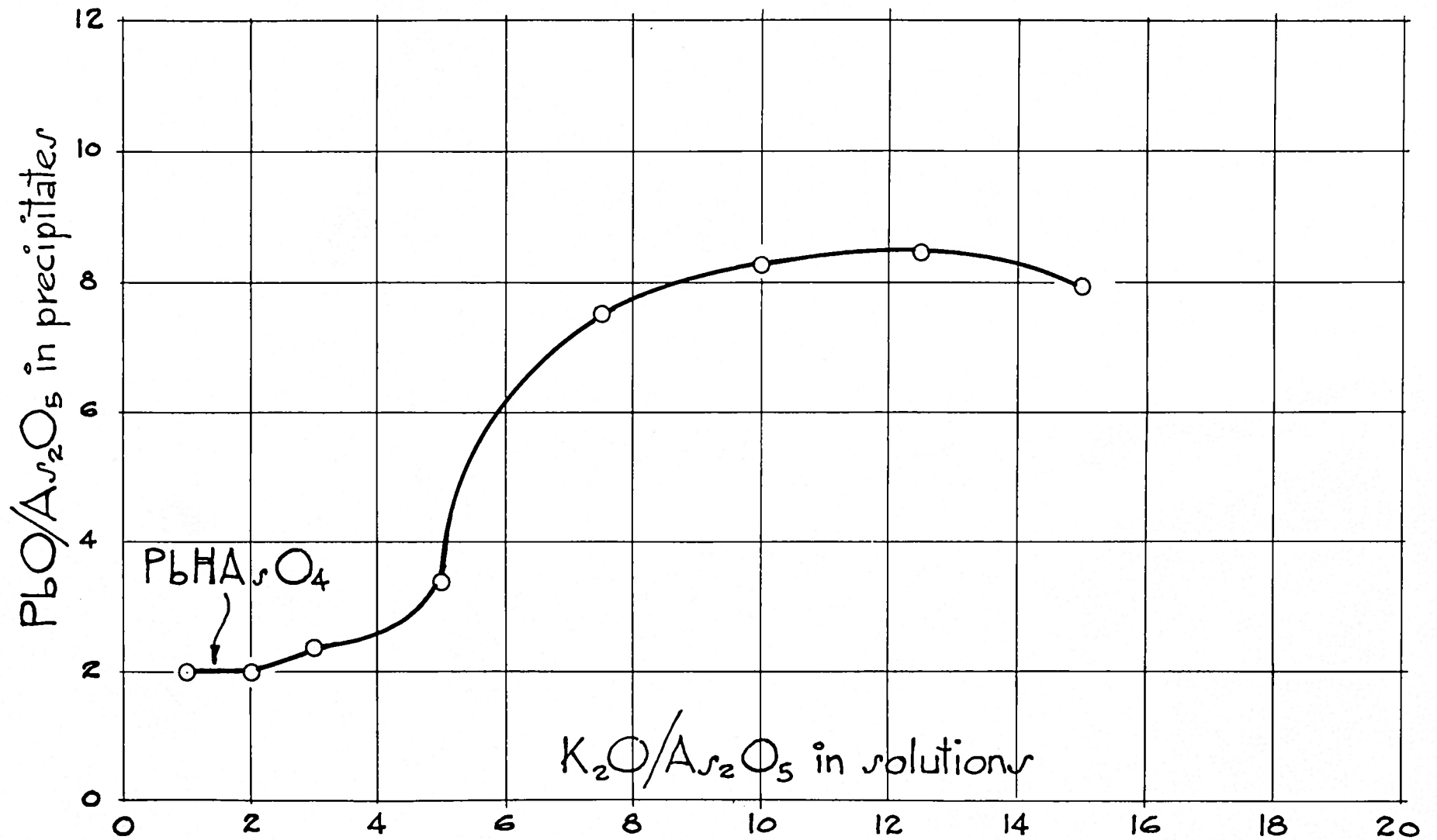


Fig. 18: LEAD NITRATE, ARSENIC OXIDE AND POTASSIUM HYDROXIDE.

7.- Nitrate de plomb, acide arsénique et
ammoniaque.

Des solutions de nitrate de plomb de titre fixe, 0,05 M, furent employées avec des solutions formées d'un volume de solutions d'oxyde arsénique de titre fixe, 0,05 M, et d'un volume de solutions d'ammoniaque de titre différent à chaque expérience, 0,05 à 1,00 M,.

Les deux premières expériences avec des solutions diluées d'ammoniaque donnèrent l'arséniat secondaire de plomb en milieu fortement acide. Puis, avec des solutions d'ammoniaque plus concentrées, le rapport moléculaire PbO/As_2O_5 dans les précipités atteignit la valeur 3.25 et y demeura, indiquant ainsi la formation d'un composé défini $4Pb_3(AsO_4)_2$, $Pb(OH)_2$ (Tableau XVIIb et Figure 19). Par contre, l'hydroxyarséniat $Pb_4(PbOH)(AsO_4)_3$ ou $3Pb_3(AsO_4)_2 \cdot Pb(OH)_2$ préparé par différents auteurs (9) (12) (14) par l'action de l'ammoniaque sur l'arséniat secondaire de plomb ne fut pas formé, même après

avoir agité les eaux-mères pendant vingt-quatre heures avant de filtrer. Streeter et Thatcher (15) ont essayé toutes les méthodes de préparation de ce composé et n'ont pas réussi à le préparer. Son existence est donc douteuse.

Les précipités furent lavés à fond, séchés et analysés tel qu'indiqué au début du chapitre. Tous étaient exempts d'ammoniaque. Les résultats des analyses sont donnés dans le Tableau XVIIa.

TABLEAU XVIIa

NITRATE DE PLOMB (M/20), OXYDE ARSENIQUE (M/20) ET AMMONIAQUE (M/20 à M)

Numéros des précipités	Analyse des précipités				Rap. mol. PbO/As ₂ O ₅ dans les précipités	Moyenne
	Dosage de PbO Prises	PbO	Dosage de As ₂ O ₅ Prises	As ₂ O ₅		
74'		64.71 % 64.75 64.73		33.51 % 33.45 33.48		1.98
70	0.4961 g. 0.5290	0.3221 g. 0.3432	0.4795 g. 0.5166	0.1588 g. 0.1771	2.02 2.02	2.02
69	0.5626 0.5201	0.4193 0.3881	0.4807 0.5165	0.1214 0.1302	3.04 3.05	3.04
76	0.4995 0.5115	0.3764 0.3852	0.5063 0.5200	0.1207 0.1235	3.25 3.26	3.26
71'		75.51 % 75.42 75.46		23.86 % 23.86 23.86		3.24
72'		75.49 75.37 75.43		23.70 23.80 23.75		3.26

' : dosages faits par P.E. Pelletier, D.Sc.

TABLEAU XVIIb

NITRATE DE PLOMB (M/20), OXYDE ARSENIQUE (M/20) ET AMMONIAQUE (M/20 à M)

Numéros des précipités	Titre des solutions en moles par litre			Rap. moléc. dans solut.	Rap. mol. PbO/As ₂ O ₅ dans les précipités	Valeurs du pH des eaux- mères
	Pb(NO ₃) ₂ 4 litres ²	As ₂ O ₅ 2 litres	NH ₄ OH 2 litres	NH ₃ /As ₂ O ₅		
74	0.05	0.05	0.05	1.0	1.98	1.5
70	0.05	0.05	0.15	3.0	2.02	2.0
69	0.05	0.05	0.25	5.0	3.04	6.7
76	0.05	0.05	0.35	7.0	3.26	9.0
71	0.05	0.05	0.50	10.0	3.24	9.4
72	0.05	0.05	1.00	20.0	3.26	9.9

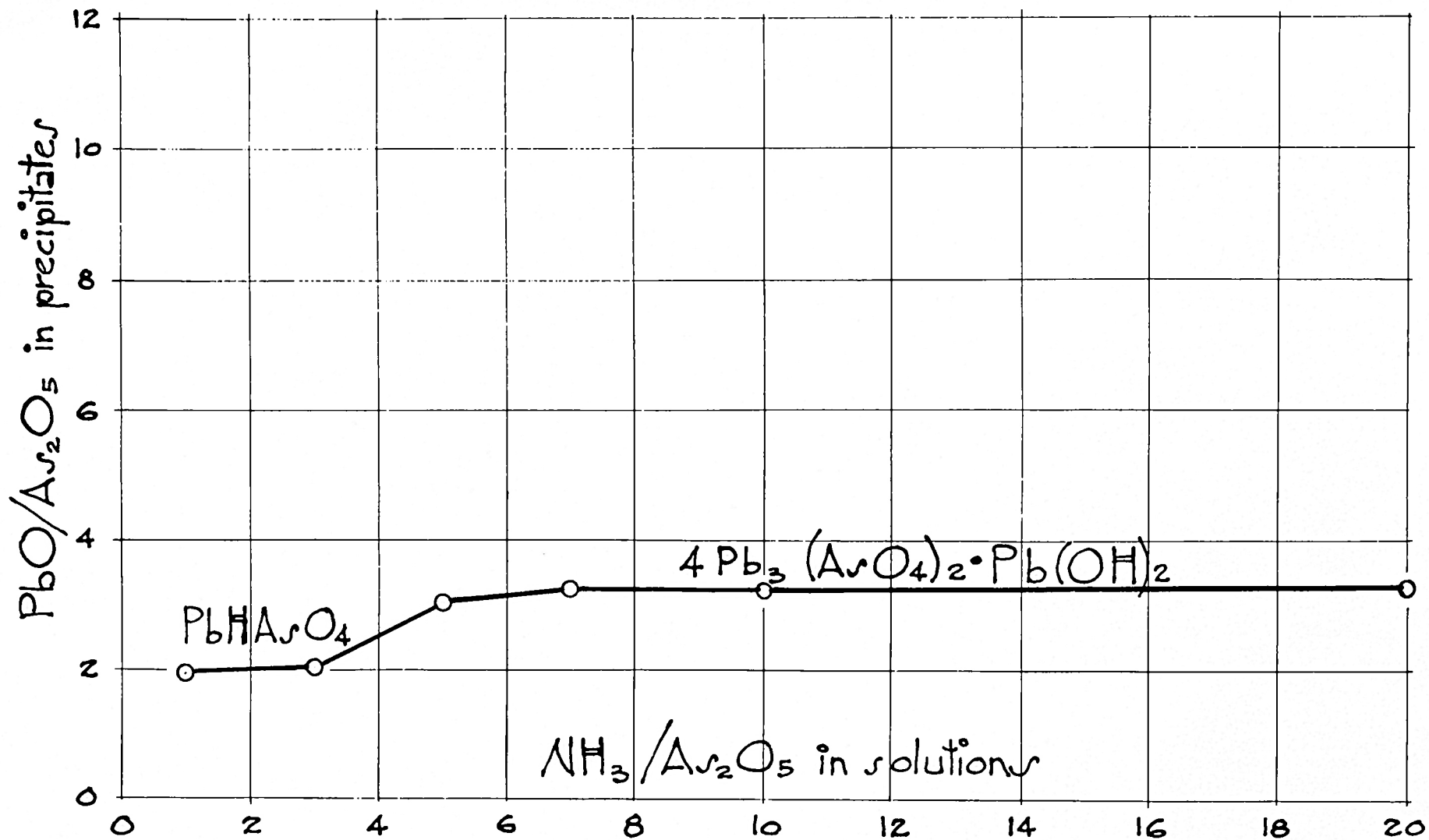


Fig 19. LEAD NITRATE, ARSENIC OXIDE AND AMMONIUM HYDROXIDE.

8.- Influence du pH des solutions sur la composition
des arsénates.

Dans le but de déterminer l'influence de la concentration des ions hydrogène sur la composition des arsénates de plomb, les valeurs du pH des eaux-mères furent mesurées au moyen de l'électrode de verre. Le tableau XVIII fut préparé en indiquant la composition de chaque précipité et la valeur du pH de l'eau-mère dans laquelle il se forma. La courbe (Figure 20) fut tracée d'après ce tableau. Elle montre que la concentration des ions hydrogène divise nettement les précipités en trois groupes: arsénates secondaires de plomb en solutions fortement acides; arsénates faiblement basiques en solutions presque neutres ou alcalines; arsénates fortement basiques en solutions fortement alcalines.

TABLEAU XVIII

INFLUENCE DU pH SUR LA COMPOSITION DES ARSENIATES DE PLOMB

Rap. mol. PbO/As ₂ O ₅ dans les précipités	Valeurs du pH des eaux- mères	Rap. mol. PbO/As ₂ O ₅ dans les précipités	Valeurs du pH des eaux- mères	Rap. mol. PbO/As ₂ O ₅ dans les précipités	Valeurs du pH des eaux- mères
2.00	1.0	3.04	6.7	7.14	12.0
2.00	1.1	2.76	6.8	8.27	12.55
1.82	1.2	2.19	7.25	8.30	12.45
2.00	1.2	2.34	7.35	8.44	12.8
1.94	1.5	2.91	7.4	7.95	12.8
1.98	1.5	2.98	7.45	8.18	12.75
1.99	1.65	3.02	7.6		
1.89	1.7	3.11	7.8		
1.99	1.7	3.12	9.0		
1.98	2.0	3.26	9.0		
2.02	2.0	3.24	9.4		
1.99	2.1	3.26	9.9		
1.95	2.8	3.36	10.2		
1.91	3.2				

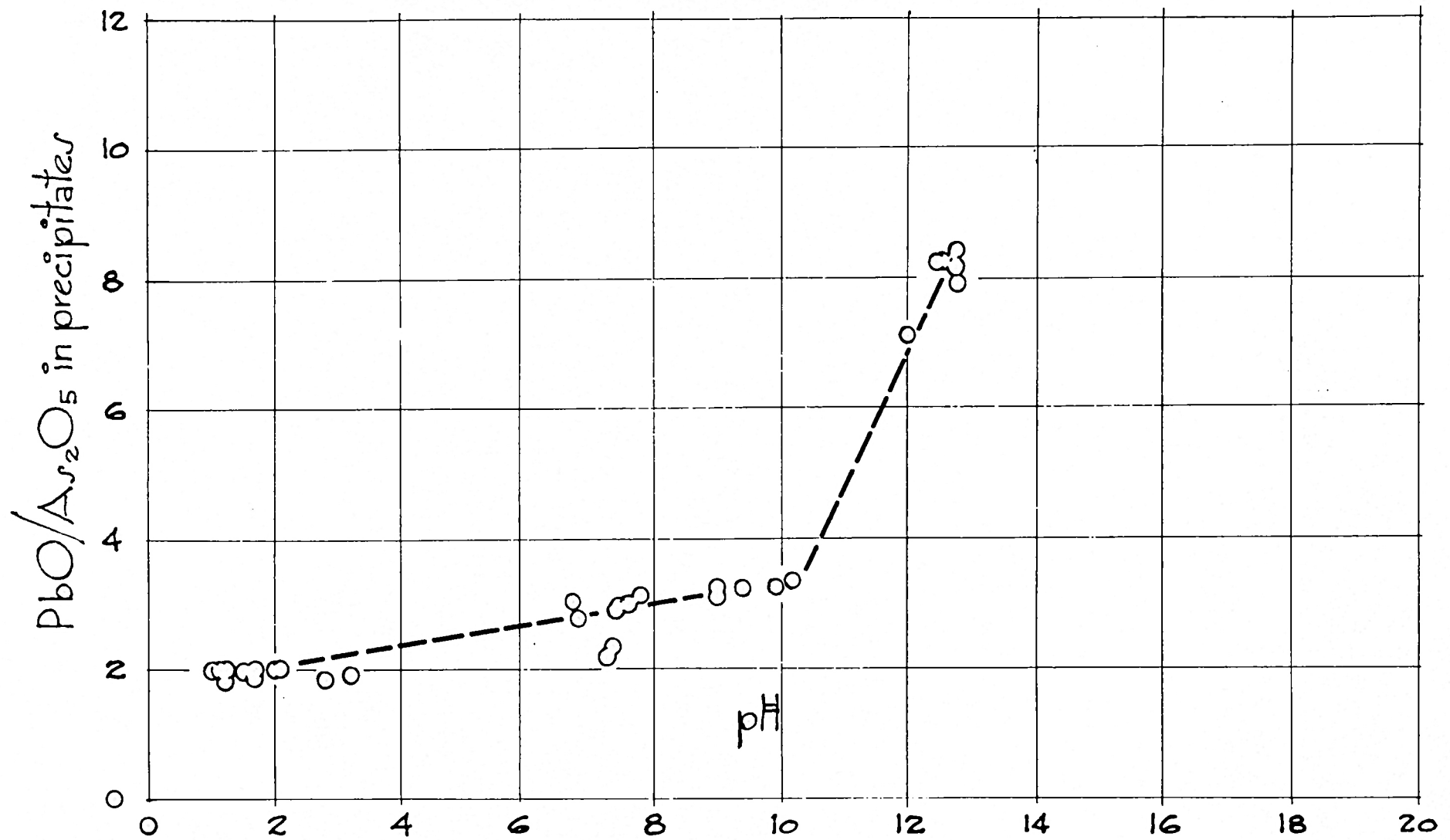


Fig. 20.- INFLUENCE OF THE pH ON THE COMPOSITION OF THE PRECIPITATES.

RESUME ET CONCLUSION.

Au cours de ces recherches, nous avons utilisé la méthode de précipitation décrite par Jolibois pour étudier la manière de se comporter de plusieurs solutions différentes et nous avons obtenu les résultats suivants:

1.- Carbonates de cadmium. La réaction du nitrate de cadmium avec le bicarbonate de potassium a toujours fourni le carbonate normal de cadmium tandis qu'avec le carbonate d'ammonium des précipités plus basiques furent obtenus, probablement à cause d'une perte d'anhydride carbonique pendant le séchage.

2.- Carbonates de cobalt. Un carbonate basique que défini, $5\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$, qui n'a pas encore été décrit dans la littérature, fut précipité de solutions de nitrate de cobalt et de bicarbonate de potassium. En employant des solutions de carbonate d'ammonium, les

précipités obtenus étaient instables et perdaient de l'anhydrique carbonique à la température ordinaire.

3.- Carbonates de nickel. Des mélanges de carbonates basiques furent obtenus en traitant des solutions de nitrate de nickel par des solutions de carbonate d'ammonium. Quand le rapport moléculaire CO_2/NiO dans les solutions fut supérieur à 7,0, le nickel demeura en solution sous forme de cations nickel-ammonique.

Avec le bicarbonate de potassium des précipités trop peu abondants pour être étudiés furent obtenus.

4.- Carbonates et chromate de béryllium. Les carbonates de béryllium obtenus se décomposaient immédiatement après leur formation avec dégagement de gaz carbonique et le chromate de béryllium préparé s'hydrolysait pendant le lavage. Il fut donc impossible d'étudier ces composés.

5.- Influence du pH des solutions sur la composition des carbonates. Le pH des réactifs influe beaucoup sur la composition des carbonates précipités. L'influence de la concentration des ions carboniques est atténuée par la concentration des ions hydrogène.

6.- Borates de zinc. Les précipités préparés à partir de solutions de nitrate de zinc et de solutions de borax, ou de borax et de soude, furent tous des mélanges basiques.

7.- Silicates de cuivre. Seulement des mélanges furent obtenus en faisant réagir du sulfate de cuivre avec le métasilicate de sodium. Certains précipités étaient plus acides que le métasilicate de cuivre lui-même probablement à cause d'une adsorption d'ions siliciques. Les solutions de métasilicate de sodium et de soude ne donnèrent que des mélanges basiques.

8.- Arséniates de plomb. Quand des solutions de nitrate de plomb réagirent avec des solutions d'acide arsénique ou des solutions d'arséniat monopotassique, l'arséniat secondaire de plomb fut toujours précipité. Cependant, quand les ions arséniques étaient en excès, le précipité en adsorbait et était moins pur.

La réaction entre l'acétate de plomb et l'acide arsénique donna les mêmes résultats, sauf qu'ici un léger excès d'ions arséniques ne fut pas nuisible.

En précipitant des solutions de chlorure de plomb par l'acide arsénique, nous n'avons pas obtenu de composés définis.

Des solutions de nitrate de plomb et d'arséniat bipotassique produisirent suivant la concentration des solutions d'arséniat bipotassique, l'arséniat secondaire, $PbHAsO_4$, l'arséniat tertiaire, $Pb_3(AsO_4)_2$, et l'arséniat basique défini $9Pb_3(AsO_4)_2 \cdot Pb(OH)_2$. Les deux premiers sont bien connus tandis que le dernier n'a pas été signalé jusqu'ici.

La précipitation de solutions de nitrate de plomb par des solutions d'acide arsénique et de potasse donna des mélanges basiques. Cependant, avec des solutions de potasse les plus diluées, l'arséniate secondaire fut obtenu.

Le produit de la réaction entre des solutions de nitrate de plomb, d'acide arsénique et d'ammoniaque fut l'arséniate secondaire de plomb quand les solutions d'ammoniaque étaient diluées. Avec des solutions d'ammoniaques plus concentrées un arséniate non décrit fut précipité, $4\text{Pb}(\text{AsO})_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$.

9.- Influence du pH des solutions sur la composition des arséniates. Nous avons montré que la concentration en ions hydrogène des solutions influe fortement sur la composition des arséniates de plomb formés. On peut classer ceux-ci en trois groupes, suivant le pH des eaux-mères.

REFERENCES.

1. JOLIBOIS, P. Compt. rend. 169: 1095-1093. 1919.
2. JOLIBOIS, P. Compt. rend. 169: 1161. 1919.
3. JOLIBOIS, P., BOSSUET, R. and CHEVRY. Compt.
rend. 172: 373-375. 1921.
4. JOLIBOIS, P. and BOSSUET, R. Compt. rend. 174:
1625-1628. 1922.
5. CLOUTIER, L. Ann. Chim. (10) 19: 2-77. 1933.
6. CLOUTIER, L., PELLETIER, P.E. and GAGNON. P.E.
trans. Roy. Soc. Can. III, 30: 149-164. 1936.
7. PELLETIER, P.E., CLOUTIER, L. and GAGNON, P. E.
Can. J. Research. B, 16: 37-45. 1938.
8. PARSON. J. Ann. Chem. Soc. 26: 721. 1904.
9. MCDONNELL, C.C., and SMITH, C.M.J. Am. Chem.
Soc. 38: 2027-2038. 1916.
10. ROSE, H. "Ausführliches Handbuch der Analytischen
Chemie" I: 381. 1851.
11. TARTAR, H.V. and ROBINSON, R.H.J. Am. Chem. Soc.
36: 1843-1853. 1914.
12. SMITH, G.E.J. Am. Chem. Soc. 38: 2014-2027. 1916.

13. McDONNELL, C.C. and SMITH, C.M. J. Am. Chem. Soc. 38: 2366-2369. 1916.
14. McDONNELL, C.C. and SMITH, C.M. J. Am. Chem. Soc. 39: 937-943. 1917.
15. STREETER, L.R. and THATCHER, R.W. Ind. Eng. Chem. 16: 941-942. 1924.
16. "Official and Tentative Methods of Analysis of the A.O.A.C." 4th Edit. VI: 34; VI: 37.
17. HOLLAND and REED. Mass. Agr. Expt. Station, 24th Ann. Report, Part I: 204. 1912.
18. CURRY, B.E. and SMITH, T.O. J. Am. Chem. Soc. 37: 1685. 1915.
19. STRÖMHOLM. Z. anorg. Chem. 38: 446. 1904.
20. GMELIN. "Handbook of Chemistry", trans. by WATTS. 5: 173. 1851.
21. McDONNELL, C.C. and SMITH, C.M. Am. J. Soc. (4) 42: 139. 1916.

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

L'ELECTRODE DE VERRE