

Bibliothèque numérique

medic@

**Defacqz, Ed.. - Carbures métalliques.
Thèse présentée au concours
d'agrégation (Section de physique,
chimie et toxicologie).**

1904.

Paris : Gauthier-Villars

Cote : P30908

P 30908
(1904) 3

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

THÈSE

PRÉSENTÉE AU

CONCOURS D'AGRÉGATION

DU 1^{er} FÉVRIER 1904

(SECTION DE PHYSIQUE, CHIMIE ET TOXICOLOGIE).

CARBURES MÉTALLIQUES

PAR M. ED. DEFACQZ,

Docteur es sciences,
Pharmacien de 1^{re} classe,
Docteur de l'Université de Paris (Pharmacie),
Préparateur à l'École Supérieure de Pharmacie.



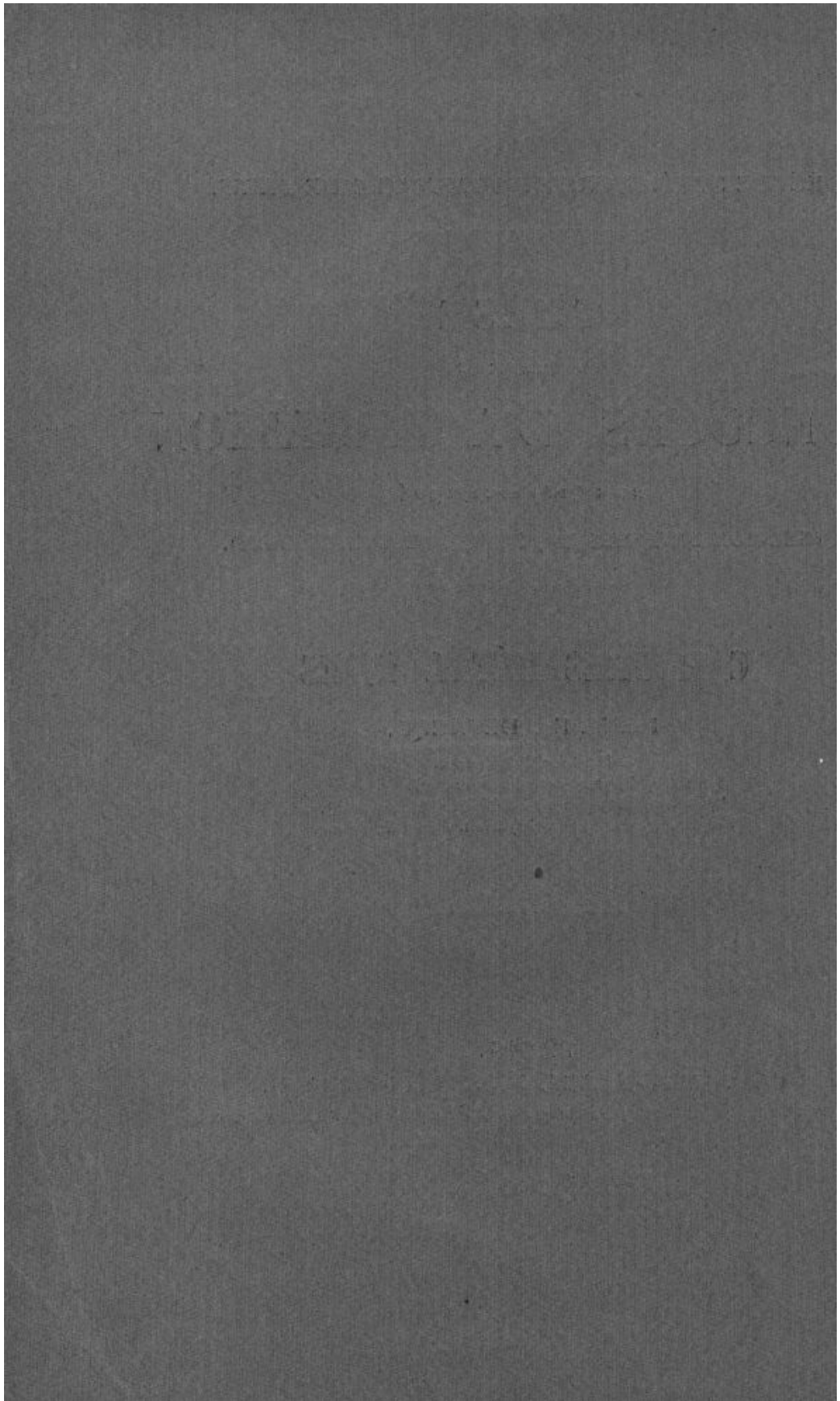
PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1904





ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

THÈSE

PRÉSENTÉE AU

CONCOURS D'AGRÉGATION

DU 1^{er} FÉVRIER 1904

(SECTION DE PHYSIQUE, CHIMIE ET TOXICOLOGIE).

CARBURES MÉTALLIQUES

PAR M. ED. DEFACQZ,

Docteur ès sciences,
Pharmacien de 1^{re} classe,
Docteur de l'Université de Paris (Pharmacie),
Préparateur à l'École Supérieure de Pharmacie.



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1904

JUGES DU CONCOURS.

MM. MOISSAN, *Président.*
JUNGFLEISCH.
BOUCHARDAT.
GAUTIER.
BERTHELOT.
MASSOL.
FAVREL.

JUGES SUPPLÉANTS.

MM. VILLIERS-MORIAMÉ.
OUVRARD.
LEBEAU.
MOUREU.

SECRÉTAIRE.

M.

CANDIDATS.

MM. BOUGAULT.
COUSIN.
DEFACQZ.
DELÉPINE.
FRANÇOIS.
GIRARDET.
GUERBET.
MOURLOT.
TARBOURIECH.
TASSILLY.
VALEUR.

CARBURES MÉTALLIQUES.

INTRODUCTION.



Qu'est-ce qu'un carbure métallique?

Le premier Ouvrage où il soit question de composés réunis sous les noms de *carbures* est le *Dictionnaire de l'Encyclopédie méthodique* ⁽¹⁾; il y est dit : « Avant les découvertes faites depuis une douzaine d'années, sur les gaz et sur les métaux, on ne trouve rien dans les différentes époques antérieures de la Chimie, qui puisse donner la moindre idée du genre de combinaisons auquel nous appliquons aujourd'hui le mot *carbure*.

» La chose étant parfaitement ignorée jusque-là, il n'est pas étonnant qu'on n'ait pas eu de dénomination propre à l'exprimer; on ne savait pas et l'on ne soupçonnait même pas que la matière propre du charbon, le carbone, fût susceptible de se combiner directement et entièrement aux métaux, lorsque Berthollet, Monge et Vandermonde publièrent leurs travaux sur l'acier dans lequel ils firent voir que ce corps était composé de fer et de carbone. »

De tout temps, et conformément à la nomenclature, on entendait donc et l'on entend encore par *carbure métallique* la combinaison du carbone avec un métal.

Nous devons cependant faire remarquer que dès le début on a compris, parmi les combinaisons définies du carbone, des mélanges ou des dissolutions du carbone dans les métaux qui n'avaient avec les carbures que des analogies apparentes de formation.

⁽¹⁾ *Dictionnaire de l'Encyclopédie méthodique*, Vol. III, 1795-1796, p. 67.

Au fur et à mesure des progrès de la Chimie la définition s'est précisée et l'on a distingué des métaux carburés, les carbures définis proprement dits, les mélanges des carbures entre eux et les divers systèmes, résultant de la présence : métal libre, carbone, carbure.

APERÇU HISTORIQUE.

Parmi les carbures, le premier dont il soit fait mention est le *carbure de fer*; mais ce n'est pas celui que nous désignons actuellement sous ce nom; c'était la mine de plomb ou plombagine; il était alors connu sous de nombreuses dénominations. On l'appelait encore : crayon noir, crayon d'Angleterre, talc-blende, potelot, fausse galène; il était même confondu avec la mine de molybdène (molybdénite).

On le classait parmi les argiles ou stéatites.

Ce furent Pott et de Lisle qui les premiers montrèrent que ce corps ne contenait pas de plomb ni même d'autre métal que du fer; puis en 1778 Scheele fit voir que c'était un composé de carbone et de fer, contenant même une très grande quantité de charbon; ces résultats furent plus tard confirmés par Pelletier en 1785.

Scheele indiqua également qu'il y avait une analogie remarquable entre la plombagine ou carbure de fer naturel et la poudre noirâtre qui reste après la dissolution de certains fers dans les acides; ce carbure de fer artificiel fut du reste l'objet d'une étude très approfondie de la part de Vandermonde, Monge et Berthollet.

Il conserva son nom de *carbure de fer* jusqu'en 1824, époque à laquelle Karsten ⁽¹⁾ démontra que le corps désigné sous le nom de carbure de fer ou graphite n'était pas un composé de fer et de carbone, mais du charbon parfaitement pur.

(1) KARSTEN, *Annales des Mines*, t. IX, 1824, p. 657-692.

Bouillon La Grange (1), dans un Mémoire sur le camphre et l'acide camphorique, indique la formation d'un *carbure d'alumine*, qu'il obtenait sous forme d'un résidu noir restant dans le fond de la cornue où il avait distillé un mélange de camphre et d'argile.

Presque à la même époque (1799), Van Marum (2) répète les expériences de Priestley; il fait passer de la vapeur d'alcool sur du cuivre placé dans un tube de porcelaine et chauffé à la plus haute température qu'il peut atteindre; il obtient une substance noire qui, sous l'action de l'oxygène, ne peut brûler complètement et qui abandonne son cuivre sous l'influence de l'acide azotique. Il appelle cette substance *carbure de cuivre*.

Laugier en 1814 (3) signale la formation de composés amorphes et noirs qu'il désigne sous le nom de *carbure de cérium* et *carbure de titane*; puis Berzélius (1820) (4) publie un très important Mémoire dans lequel il considère comme des carbures les résidus qu'il obtient par l'action de la chaleur sur les prussiates et hydrocyanates métalliques; cinq années plus tard (1825) ce même savant mentionne sous le nom de *carbure de zirconium* la poudre noire qui résulte de la réduction du *fluaté double de zircon et de potasse*, par du potassium contenant du carbone (5).

En 1826 E. Davy (6) montra que lorsqu'on traite la

(1) BOUILLON LA GRANGE, Extrait d'un Mémoire lu à la première Classe de l'Institut (1797); *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1^{re} série, t. XXIII, p. 162.

(2) VAN MARUM, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1^{re} série, t. XXX, 1799, p. 328.

(3) LAUGIER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1^{re} série, t. LXXXIX, p. 306.

(4) BERZÉLIUS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. XV, p. 249 et suivantes.

(5) BERZÉLIUS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. XXIX, p. 337 et suivantes.

(6) DAVY, *Traité de Chimie Berzélius* (2^e édition française), t. I, p. 284.

matière noire charbonneuse, entraînée par le potassium, pendant sa préparation au moyen du procédé Brünner, par l'huile de pétrole et en décantant pour éliminer le potassium, le produit obtenu introduit sous une petite cloche remplie de mercure recouvert d'une mince couche d'eau, se décomposait pour donner un nouveau carbure d'hydrogène; mais on n'attacha pas grande importance à ce résultat.

Nous ne citerons que pour mémoire les expériences de Hare ⁽¹⁾ qui obtint, selon lui, un carbure de calcium, mais ce composé ne décomposait pas l'eau.

Berzélius, dans son *Traité de Chimie* ⁽²⁾, dit textuellement :

« Suivant Hare on obtient un carbure de calcium en carbonisant à un feu violent de l'acétate calcique ou un mélange de chaux et de sucre dans un vase couvert; puis en chauffant la masse noire ainsi formée entre deux pointes de charbon par lesquelles se décharge une forte pile de Grove dans un gaz exempt d'oxygène. Le carbure de calcium se présente sous forme d'une masse grise qui sous le brunissoir se réduit en écailles d'un éclat métallique.

» Il ne cède pas de chaux à l'acide chlorhydrique ou à l'acide sulfurique étendu; mais il est lentement dissous par l'eau régale et la solution renferme de la chaux. »

Hare a vraisemblablement obtenu, vers les deux pointes de charbon, du graphite retenant de la chaux avec insistance, que l'eau régale seule a pu mettre en évidence.

En 1839 Zeise ⁽³⁾ et en 1841 Gerhardt et Cahours ⁽⁴⁾ signalèrent : le premier un carbure de platine, provenant

⁽¹⁾ HARE, *Proceedings of the philosophical Society*; 1839.

⁽²⁾ BERZÉLIUS, *Traité de Chimie* (2^e édition française), t. II, p. 32.

⁽³⁾ ZEISE, *Ann. et de Chim. de Phys.*, 2^e série, t. LXXII, p. 133.

⁽⁴⁾ GERHARDT et CAHOURS, *Recherches chimiques sur les huiles essentielles* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. I, p. 60).

de la décomposition de l'acéchlorplatine par la chaleur; les seconds, un carbure d'argent par la calcination à l'abri de l'air du cuminate d'argent.

Berzélius ⁽¹⁾ signale dans son *Traité de Chimie* (1846) la formation d'un carbure de manganèse qui, sous l'action des acides, laisse un résidu semblable à celui que laisse la fonte.

En 1857 M. Riche ⁽²⁾, dans ses importantes recherches sur le tungstène et ses composés, indique la propriété que possède ce métal de s'unir au carbone qui lui modifie du reste quelques-unes de ses propriétés.

L'année 1866 marque une date heureuse dans l'histoire des carbures; M. Berthelot ⁽³⁾, en poursuivant ses belles recherches sur les propriétés de l'acétylène, obtient les combinaisons du carbone avec les métaux alcalins; ces nouveaux composés ont la très curieuse propriété de régénérer, sous l'action de l'eau, le carbure qui les a formés: l'acétylène; ces propriétés toutes nouvelles de ces composés montrent déjà, à cette époque, l'intérêt que peuvent présenter les combinaisons du carbone avec les métaux.

Quelques années auparavant (1862), Wöhler ⁽⁴⁾, en chauffant à une très haute température l'alliage de Caron (zinc-calcium) mélangé de charbon, obtint un produit dont il ne donna pas l'analyse, mais qu'il désigna sous le nom de *carbure de calcium*; il donnait, au contact de l'eau, comme le carbure alcalin de M. Berthelot, du gaz acétylène.

La découverte du carbure de manganèse (1876) par

(1) BERZÉLIUS, *Traité de Chimie* (2^e édition française), t. II, p. 729.

(2) RICHE, *Sur le tungstène et ses composés* (*Ann. de Chim. et de Physique*, 3^e série, t. L, 1857, p. 26).

(3) BERTHELOT, *Sur une nouvelle classe de radicaux métalliques composés* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4^e série, t. IX, 1866, p. 385).

(4) WÖHLER, *Préparation de l'acétylène par le carbure de calcium* (*Annal. der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIV, 1862, p. 220).

MM. Troost et Hautefeuille ⁽¹⁾ est amenée par une voie indirecte : *Étude calorimétrique sur les carbures, les siliciures, les borures de fer et de manganèse.*

Puis, en 1892, M. Maquenne ⁽²⁾ indique la préparation d'un carbure défini de baryum ; en 1893, M. Travers ⁽³⁾ obtient une masse contenant 16 pour 100 de carbure de calcium.

Enfin, l'apparition du four électrique dès l'année 1892 va permettre la préparation de la majorité des carbures métalliques actuellement connus.

En 1894, M. Moissan prépare et étudie le carbure de calcium, déjà indiqué par lui en 1892, et celui d'aluminium ; en 1895, M. Lebeau ⁽⁴⁾ prépare et étudie le carbure de glucinium ; c'est pendant les années 1896 et 1897 que la majorité de ces composés définis et cristallisés sont isolés ; ce sont les carbures : d'uranium, de cérium, de lithium, de manganèse, de lanthane, de tungstène, de fer, obtenus par M. Moissan ; d'yttrium et de thorium, obtenus par MM. Moissan et Etard ⁽⁵⁾ ; celui de zirconium, obtenu par MM. Moissan et F. Lengfeld ⁽⁶⁾, et ceux de cérium, de lanthane, d'yttrium, de niobium, obtenus par M. O. Pettersson ⁽⁷⁾.

(1) TROOST et HAUTEFEUILLE, *Étude calorimétrique sur les carbures, siliciures, borures de fer et de manganèse* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. IX, 1876, p. 56).

(2) MAQUENNE, *Sur un carbure défini de baryum* (*Comptes rendus*, t. CXIV, 1892, p. 361).

(3) TRAYERS, *A method for the preparation of acetylene* (*Proceedings of the chemical Society*, février 1893).

(4) LEBEAU, *Sur un carbure de glucinium* (*Comptes rendus*, t. CXXI, 1895, p. 496).

(5) H. MOISSAN et ETARD, *Sur les carbures d'yttrium et de thorium* (*Comptes rendus*, t. CXXII, 1896, p. 573).

(6) H. MOISSAN et LENGFELD, *Nouveau carbure de zirconium* (*Comptes rendus*, t. CXXII, 1896, p. 1297).

(7) O. PETTERSSON, *Berichte*, t. XXVIII, p. 2419, et *Bulletin de la Société chimique*, 5^e série, t. XVI, p. 101.

Dans ces dernières années, M. P. Williams ⁽¹⁾ prépare et indique les propriétés d'un nouveau carbure de tungstène et le premier obtient synthétiquement quelques carbures doubles : ceux de fer et de chrome, de fer et de tungstène, de fer et de molybdène.

M. Moissan prépare et étudie les carbures de néodyme, de praséodyme, de samarium, de rubidium, de césium, ainsi que les acétylures acétyléniques de ces deux derniers métaux.

Dans ces dernières années également, MM. A. Carnot et Goutal peuvent séparer d'un certain nombre de produits métallurgiques des carbures doubles métalliques dont quelques-uns ont été obtenus par M. P. Williams. Enfin, tout récemment, MM. Moissan et Koutznitzow donnent des méthodes de préparation et les propriétés d'un carbure double de chrome et de tungstène.

GÉNÉRALITÉS.

De l'aperçu historique que nous venons d'exposer il ressort qu'avant les travaux de M. Berthelot et de Wöhler aucun carbure métallique défini n'avait été isolé.

Nous remarquons en effet qu'avant cette époque (1866) les méthodes de préparation de ces composés se résument à l'action de la chaleur, à l'abri de l'air, sur des composés organiques métalliques ; il n'est donc pas étonnant que les résidus obtenus par ces savants soient des composés amorphes et noirs.

Après les premiers essais des deux savants chimistes que nous venons de citer, nous ne trouvons, pour les carbures métalliques, que des préparations isolées, inspirées par d'autres études : Étude calorimétrique, par

(1) P. WILLIAMS, *Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 1722 ; t. CXXVII, p. 410 et 483.

exemple; aussi le nombre de ces préparations est-il peu élevé jusqu'au moment où M. Moissan, à l'aide du four électrique, généralise cette étude et fait des carbures métalliques un des Chapitres les plus complètement étudiés et un des plus attrayants de la Chimie des métaux.

Les méthodes générales de ces composés sont les suivantes :

1° *Union directe du carbone et du métal.* — Cette méthode comprend un certain nombre de cas : rarement dans l'action directe de ces deux corps simples on est susceptible d'obtenir un composé défini; dans le cas le plus général, le ou les composés formés se dissolvent dans un excès de métal et la séparation des composés définis exige l'application de réactions parfois délicates et toute l'habileté des chimistes; il s'ensuit que l'étude ou la séparation de chaque série de carbures d'un même métal constitue à elle seule un véritable problème nécessitant le plus souvent pour chacune une solution particulière.

2° *Union directe du carbone et du métal en présence d'un dissolvant approprié.* — Le dissolvant peut être un autre métal ou un autre carbure.

3° *Réduction d'un composé métallique par du charbon en excès.* — Si l'on emploie l'oxyde ou le carbonate, ce qui est le cas le plus courant, ils se réduisent, donnent du métal, puis du carbure comme dans la première méthode.

Mais à côté de ces réductions se placent des phénomènes de dissociation nous conduisant assez facilement à la formation des carbures.

Le carbone réduit d'abord le composé ternaire, pour donner un composé binaire métallique qui se dissocie sous l'action de la température très élevée du four électrique, perd son élément métalloïdique, et le métal s'unit au carbone pour donner le carbure.

4° *Double décomposition produite par certains carbures.* — On se sert des propriétés réductrices de certains carbures : celui de calcium, par exemple, qui, chauffé avec des oxydes, des sulfures, donne le carbure du métal correspondant à l'oxyde ou au sulfure.

Ces quatre méthodes peuvent être exécutées au four électrique.

5° *Action des carbures d'hydrogène gazeux sur les métaux ou leurs composés.* — Dans cette méthode nous ferons surtout entrer l'action de l'acétylène sur les métaux alcalins ou sur les métaux-ammoniums.

CLASSIFICATION.

Pour étudier les carbures métalliques, nous nous sommes conformé à la classification indiquée par M. H. Moissan, et qui est basée sur la nature des produits gazeux, liquides et solides qui prennent naissance dans l'action de l'eau sur ces composés.

Ils seront donc classés dans l'ordre suivant :

1° *Carbures qui, sous l'action de l'eau, ne dégagent rien que de l'acétylène.* — Les carbures de potassium, sodium, rubidium, césium, lithium, calcium, strontium, baryum.

2° *Carbures qui, sous l'action de l'eau, ne dégagent que du méthane.* — Carbures d'aluminium et de glucinium.

3° *Carbures qui, sous l'action de l'eau, ne dégagent que du méthane et de l'hydrogène.* — Carbure de manganèse.

4° *Carbures qui, sous l'action de l'eau, dégagent un mélange de carbures d'hydrogène gazeux et d'hydrogène.* — Carbures d'yttrium et de thorium.

5° *Carbures qui, sous l'action de l'eau, dégagent un mélange de carbures d'hydrogène gazeux avec une*

petite quantité de carbures liquides. — Les carbures de cérium, de lanthane, de néodyme, de praséodyme, de samarium.

6° *Carbures qui, sous l'action de l'eau, dégagent des carbures d'hydrogène gazeux et une grande quantité de carbures d'hydrogène liquides et solides.* — Le carbure d'uranium.

7° *Carbures non décomposables par l'eau.* — Ce sont les carbures de fer, de chrome, de molybdène, de tungstène; puis ceux de vanadium, de zirconium, de titane.

8° *Carbures doubles.*

Nous étudierons en tête, en même temps que les carbures correspondants, les acétylures acétyléniques des métaux alcalins et alcalino-terreux; nous avons compris également les acétylures alcalins qui sont de véritables carbures; ils sont identiques aux dérivés que l'on a pu produire avec les métaux alcalino-terreux, et ils sont susceptibles d'une certaine stabilité.

Nous n'avons pas cru devoir traiter les nombreuses combinaisons étudiées par M. Berthelot dans différents Mémoires et qui résultent de l'action de l'acétylène sur les solutions métalliques.

Ces combinaisons se forment, la plupart surtout, avec les métaux qui, par les méthodes directes, ne donnent pas de carbure, mais dissolvent seulement du carbone.

I.

Carbures qui, sous l'action de l'eau, ne dégagent que de l'acétylène.

Carbures de potassium, de sodium, de rubidium, de césium et acétylures acétyléniques de ces métaux; les carbures de lithium, de calcium, de strontium, de baryum.

CARBURE DE POTASSIUM, C^2K^2 .

A la suite de sa synthèse de l'acétylène, M. Berthelot⁽¹⁾ signala le premier l'existence des carbures de potassium et de sodium; ces expériences, faites dans des conditions de températures différentes, consistaient à faire agir l'acétylène gazeux sur le potassium.

Le potassium est chauffé dans une atmosphère d'acétylène au rouge sombre; il se forme une matière olivâtre bronzée qui se décompose violemment au contact de l'eau froide pour donner de la potasse et régénérer l'acétylène, tandis qu'une assez grande quantité de charbon reste insoluble.

M. Moissan⁽²⁾ le prépare pur en le décomposant dans le vide, ou, par une légère élévation de température, l'acétylure acétylénique de potassium $C^2H^2C^2K^2$.

Propriétés. — Le corps obtenu par M. Moissan est un composé cristallisé blanc quand il est pur qui, sous l'action de la chaleur, se décompose pour donner du métal et du carbone; cette propriété montre qu'il est impossible de le préparer au four électrique par réduction du carbonate par le charbon; les essais faits dans ce sens avaient été, du reste, infructueux quels que soient la durée de la chauffe, le voltage et l'ampérage du courant employé⁽³⁾.

Ce carbure est facilement décomposable par l'eau pour donner de l'acétylène.

M. Berthelot⁽⁴⁾ a montré la condition pour qu'un acé-

⁽¹⁾ BERTHELOT, *Sur une nouvelle classe de radicaux métalliques composés* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4^e série, t. IX, 1866, p. 385).

⁽²⁾ H. MOISSAN, *Action de l'acétylène sur les métaux ammoniums* (*Comptes rendus*, t. CXXVII, 1898, p. 911).

⁽³⁾ H. MOISSAN, *Conditions de formation des carbures alcalins* (*Comptes rendus*, t. CXXVI, 1898, p. 302).

⁽⁴⁾ M. BERTHELOT, *Sur la génération des hydrocarbures par les carbures métalliques* (*Comptes rendus*, t. CXXXII, 1901, p. 281).

tylure traité par l'eau se change en acétylène; il faut que la relation

$$r - q > 196^{\text{Cal}}$$

soit satisfaite,

q étant la chaleur de formation de l'acétylure par les éléments;

r celle de l'oxyde métallique (hydraté).

ACÉTYLURE ACÉTYLÉNIQUE DE POTASSIUM $\text{C}^2\text{H}^2, \text{C}^2\text{K}^2$.

— Ce composé a été préparé par M. Berthelot en faisant agir l'acétylène sur le potassium à une douce chaleur; il se fait un dégagement d'hydrogène et formation de l'acétylure acétylénique. M. Moissan le prépare en mettant en contact à froid du potassium et de l'acétylène; ou par l'action de l'acétylène *sec* sur l'hydrure de potassium à $+42^\circ$ (¹); il le prépare encore plus facilement en faisant agir l'acétylène gazeux sur du potassammonium maintenu à une température de -40° .

Le potassium est placé dans un tube en U; ce tube est mis en communication d'une part avec un appareil à gaz ammoniac et, d'autre part, avec un tube à dégagement d'une hauteur de 80^{cm} environ, et dont l'extrémité plonge dans la cuve à mercure; le tube en U peut être refroidi à -40° au moyen d'un mélange d'acétone et d'acide carbonique solide; le potassammonium formé se dissout dans l'ammoniac liquéfié; on amène alors l'acétylène en contact en maintenant la température à -40° ; la coloration bleue primitive disparaît peu à peu; le tube en U sorti du mélange réfrigérant revient petit à petit à la température ordinaire; il se dégage de l'éthylène, et l'on obtient un résidu cristallin de formule $\text{C}^2\text{H}^2, \text{C}^2\text{K}^2$.

(¹) H. MOISSAN, *Préparation des carbures et acétylénures acétyléniques par l'action du gaz acétylène sur les hydrures alcalins et alcalino-terreux* (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 1522; t. CXXXVII, p. 463).

L'acétylure acétylénique préparé par ce dernier procédé est un corps blanc cristallisé en lamelles rhomboédriques brillantes; sous l'action de l'eau, il dégage de l'acétylène; dans le vide, il se décompose à la température ordinaire pour donner le carbure C^2K^2 .

CARBURE DE SODIUM C^2Na^2 .

Ce carbure a été préparé pour la première fois par M. Berthelot en faisant agir l'acétylène sur le sodium; mais comme sa stabilité est plus grande que celle du carbure de potassium, sa préparation est beaucoup plus facile.

M. Matignon (¹), en reprenant cette réaction, réussit à l'obtenir pur.

L'acétylène sec arrive dans un ballon dans lequel a été placé du sodium; la température du ballon est rapidement portée à 220° et elle est maintenue pendant quelque temps; l'acétylure acétylénique $C^2H^2C^2Na^2$, qui s'était formé préalablement, se dissocie vers 220° et donne du carbure de sodium C^2Na^2 et de l'acétylène.

Il se prépare à l'état cristallisé par les procédés indiqués par M. Moissan, et qui ont été décrits au carbure de potassium: décomposition de l'acétylure acétylénique soit par une élévation de température, soit dans le vide à la température ordinaire.

Propriétés. — Le carbure de sodium est un corps cristallisé blanc quand il est pur. Il est facilement décomposable par la chaleur. Chauffé dans le vide à la température de ramollissement du verre, il donne un résidu noir de carbone pendant qu'il se forme un anneau miroitant auprès de la partie chauffée. Ce qui explique qu'il ne peut se former du carbure de sodium au four électrique.

(¹) C. MATIGNON, *Préparation du carbure de sodium et de l'acétylène monosodé* (*Comptes rendus*, t. CXXIV, 1897, p. 875).

Sa chaleur de formation est de -8^{Cal} , 8 pour C^2 diamant et Na^2 solide.

Il est facile de voir que, sous l'action de l'eau, il dégagera facilement de l'acétylène; comme dans le cas du carbure de potassium,

$$r - q > 196^{\text{Cal}},$$

r étant la chaleur de formation de l'oxyde métallique (hydraté), q étant la chaleur de formation de l'acétylure par les éléments.

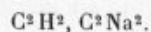
ACÉTYLURE ACÉTYLÉNIQUE DE SODIUM, $\text{C}^2\text{H}^2\text{C}^2\text{Na}^2$. — Préparé pour la première fois par M. Berthelot en mettant en contact le sodium légèrement chauffé et du gaz acétylène, il fut préparé de nouveau, et à l'état de pureté, par M. Matignon et obtenu finalement cristallisé par M. Moissan.

Du sodium est placé dans un ballon traversé par un courant d'acétylène gazeux; la réaction s'effectue, et le ballon est porté puis maintenu à la température de 180° . Le ballon est agité afin que la température reste constante pendant tout le temps que dure la réaction. M. Moissan a indiqué des procédés semblables à ceux qu'il avait déjà donnés pour le composé correspondant du potassium.

A la température ordinaire, le sodium n'absorbe l'acétylène gazeux qu'avec une extrême lenteur. Le sodium métallique est alors mis en contact en tube scellé avec de l'acétylène liquéfié ou même sous pression; dans ces conditions, il se forme l'acétylure acétylénique de sodium; il suffit, après réaction, d'ouvrir les tubes et de laisser l'acétylène en excès se dégager.

La deuxième méthode consiste à préparer préalablement du sodammonium, de le dissoudre dans l'ammoniaque liquéfié et de faire arriver de l'acétylène gazeux dans le tube en U contenant cette dissolution et main-

tenu à la température de -40° ; la réaction est terminée quand la coloration bleue de la solution du sodammonium dans l'ammoniaque liquéfié a complètement disparu. En laissant le tube U reprendre la température ambiante, on obtient l'acétylure acétylénique de formule

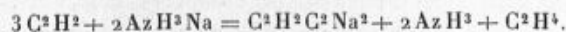


Il possède cette formule. En effet, le composé



est insoluble dans la benzine, il y est mis en suspension et une certaine quantité d'iode y est ajoutée peu à peu jusqu'à légère coloration; la benzine décantée laissait un résidu qui était le carbure de sodium C^2Na^2 qui ne contenait pas d'iode; la solution benzénique, au contraire, évaporée, a laissé un résidu d'iodure de carbone; cette réaction ne peut s'expliquer qu'en admettant pour l'acétylure acétylénique la formule $\text{C}^2\text{H}^2\text{C}^2\text{Na}^2$ (1).

Quand la température du tube en U revient à celle du laboratoire, il se dégage de l'éthylène, de sorte que la réaction de formation doit s'écrire



Ce dégagement d'éthylène est un curieux phénomène d'hydrogénation de l'acétylène à basse température; un fait analogue a été également indiqué par M. Berthelot (2).

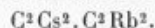
Propriétés. — L'acétylure acétylénique, examiné au microscope, est formé de cristaux d'apparence rhomboédrique; il a une densité supérieure à celle de la benzine (0,899); il est insoluble dans la benzine et dans l'éther; sous l'action d'une légère élévation de température il se

(1) H. MOISSAN, *Action de l'acétylène sur les métaux ammoniums* (*Comptes rendus*, t. CXXVII, 1898, p. 911).

(2) M. BERTHELOT, *Sur la génération des hydrocarbures par les carbures métalliques* (*Comptes rendus*, t. CXXXII, 1901, p. 281).

décompose en carbure de sodium et en acétylène; il est très facilement décomposable par l'eau.

CARBURES DE CÆSIUM ET DE RUBIDIUM



Ces deux composés, ainsi que les acétylures acétyléniques correspondants, ont été obtenus pour la première fois par M. Moissan (1) qui les a préparés et en a donné les propriétés.

CARBURE DE CÆSIUM C^2Cs^2 . — Pour le préparer, il suffit de décomposer par la chaleur l'acétylure acétylénique $C^2Cs^2C^2H^2$; il se dégage de l'acétylène et il reste le carbure de cæsium. Cette décomposition commence dans le vide à 50° ; mais, si l'on élève graduellement la température, l'acétylène qui se dégage ne tarde pas à donner des produits de polymérisation, de sorte qu'il est préférable de le porter rapidement dans le vide vers 300° et de maintenir cette température pendant quelques instants.

CARBURE DE RUBIDIUM C^2Rb^2 . — La méthode de préparation est la même que celle qui est employée pour le carbure de cæsium; pour les mêmes raisons, la décomposition doit s'effectuer dans le vide vers 300° .

Propriétés. — Ces deux carbures de cæsium et de rubidium possèdent des propriétés identiques et semblables à celles des carbures de potassium et de sodium.

Ce sont des corps blancs cristallisés.

Ils se décomposent sous l'action de la chaleur au-dessus du rouge; ils se dégagent au contact de l'eau, de l'acétylène pur, et forment de l'oxyde hydraté.

Ce sont des réducteurs extrêmement énergiques qui se combinent à froid avec la plupart des métalloïdes et avec

(1) H. MOISSAN, *Action de l'acétylène sur le cæsium-ammonium, sur le rubidium-ammonium; préparation et propriétés des acétylures acétyléniques $C^2Cs^2C^2H^2$; C^2Rb^2 , C^2H^2 et des carbures de cæsium et de rubidium* (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 1217).

un grand dégagement de chaleur; ils réduisent les oxydes au-dessous du rouge.

ACÉTYLURES ACÉTYLÉNIQUES DE CÆSIUM ET DE RUBIDIUM $C^2Cs^2C^2H^2$; $C^2Rb^2C^2H^2$. — Ils se forment par l'action de l'acétylène *sec* sur l'hydrure de rubidium et de cæsium. Ils s'obtiennent facilement en faisant arriver un courant d'acétylène sec sur la dissolution de cæsium-ammonium ou de rubidium-ammonium, dans l'ammoniac liquéfié; maintenue à -40° , la solution bleue se décolore petit à petit; quand on laisse le tube en U revenir à la température ordinaire, il reste un résidu qui est l'acétylure acétylénique et il se dégage de l'éthylène.

Le résidu cristallin ainsi obtenu est soluble dans l'ammoniaque liquide et donne le composé parfaitement défini $C^2Cs^2C^2H^2$.

Ce sont des corps cristallins transparents d'aspect nacré, dont la densité est supérieure à celle de la benzine (0,899).

Ils se décomposent facilement dans le vide pour donner de l'acétylène et les carbures correspondants C^2Cs^2 et C^2Rb^2 .

Mis au contact de l'eau, ils se décomposent violemment; il se dégage de l'acétylène avec formation d'hydrate de cæsium ou de rubidium.

D'une manière générale, on peut dire que ce sont de véritables explosifs et, sous l'influence des oxydants, ils donneront des réactions extrêmement violentes.

CARBURE DE LITHIUM C^2Li^2 .

Le lithium, quoique classé parmi les métaux alcalins, dont il possède les propriétés générales, possède également quelques réactions qui le rapprochent des métaux alcalino-terreux; la chaleur de formation de son carbure est plus élevée que celle des autres carbures alcalins; il sera possible de le préparer au four électrique en prenant quelques précautions.

C'est ce procédé qui permit à M. Moissan de l'obtenir le premier; il fut préparé de synthèse par M. Guntz quelque temps après, puis deux années plus tard M. Moissan indiqua un nouveau procédé d'obtention.

Le carbure de lithium peut s'obtenir par un certain nombre de procédés.

M. Guntz (1) le prépare synthétiquement par l'action directe du métal sur le carbone.

Le lithium-ammonium, traité par l'acétylène, donne, comme les autres métaux alcalins, de l'acétylure acétylénique $C^2Li^2C^2H^2$ qui possède la propriété particulière de se combiner à l'ammoniac gazeux pour donner la combinaison $C^2Li^2C^2H^2, 2AzH^3$; ce composé est très peu stable, il se décompose facilement dans un courant d'hydrogène pour laisser comme résidu le résidu de lithium C^2Li^2 (2).

Préparation. — Mais la véritable méthode de préparation consiste à réduire le carbonate de lithium par le charbon au four électrique (3).

Le carbonate de lithium est mélangé au charbon en prenant les proportions indiquées par l'équation



c'est-à-dire

Carbonate de lithium.....	75 ^g
Charbon de sucre.....	50 ^g

Le mélange est fait aussi intime que possible et il est placé dans un tube de charbon fermé à une de ses extrémités et chauffé au four électrique.

(1) GUNTZ, *Action du lithium sur le carbone et quelques composés carbonés* (*Comptes rendus*, t. CXXIII, 1896, p. 1273).

(2) H. MOISSAN, *Action de l'acétylène sur les métaux ammoniums* (*Comptes rendus*, t. CXXVII, 1898, p. 911).

(3) H. MOISSAN, *Sur le carbure de lithium* (*Comptes rendus*, t. CXXII, 1896, p. 362).

Le temps de chauffe est de 8 à 10 minutes avec un courant de 400 ampères et 50 volts; à cause de son assez facile dissociation, il est indispensable, si l'on veut obtenir un produit pur, de ne pas trop prolonger la durée de la chauffe ni d'employer des courants trop intenses; il faut terminer l'opération quand d'abondantes vapeurs métalliques commencent à se dégager.

Propriétés. — Préparé dans ces conditions, le carbure de lithium est une masse blanche à cassure cristalline; sa densité à $+18^{\circ}$ est de 1,65.

Sa chaleur de formation a été déterminée par M. Guntz (¹); elle est égale à $+11^{\text{Cal}},3$ pour C^2 diam. et Li^2 sol.

Il est assez facilement dissociable au four électrique; sa température de décomposition est intermédiaire entre celle des carbures alcalins et des carbures alcalino-terreux; c'est pour cette raison qu'il ne faut pas employer pour sa préparation des courants trop intenses.

Le carbure de lithium est un réducteur très énergique; il contient du reste, par suite du poids atomique du lithium qui est peu élevé, une grande quantité de carbone, 69 pour 100; c'est de tous les carbures métalliques celui qui en contient le plus.

Il donne très facilement à froid, et avec incandescence au contact du fluor et du chlore, du fluorure et du chlorure; le brome et l'iode donnent une réaction analogue sous l'influence d'une légère élévation de température.

Au rouge, il prend feu dans l'oxygène, dans la vapeur de soufre et dans celle de sélénium; le phosphore donne du phosphure et l'arsenic s'y combine.

Les oxydants tels que le chlorate de potassium, l'azotate de potassium l'attaquent vers leur point de fusion avec une belle incandescence. Au contact de l'eau il se décom-

(¹) GUNTZ, *Sur la chaleur de formation du carbure de lithium* (*Comptes rendus*, t. CXXVI, 1898, p. 1866).

pose rapidement en dégageant de l'acétylène et en formant de la lithine hydratée.

M. Guntz a indiqué une propriété assez curieuse du carbure de lithium; chauffé avec du chlorure de lithium ou un mélange de chlorure de lithium et de chlorure de potassium, il se décompose pour donner du sous-chlorure de lithium et du charbon; mais à haute température, ce sous-chlorure donne du chlorure et du lithium qui, au contact du charbon, reforme du carbure; il y a donc à température élevée un équilibre; la réaction est réversible, c'est ce qui explique qu'il ne faut pas employer de tige de charbon comme pôle négatif dans la préparation du lithium par électrolyse du mélange de chlorures.

CARBURE DE CALCIUM C^2Ca .

Dans notre aperçu historique nous avons déjà indiqué que Wöhler ⁽¹⁾, avait obtenu un carbure de calcium impur qui, sous l'action de l'eau, donnait un mélange gazeux contenant de l'acétylène.

M. Maquenne ⁽²⁾, en 1892, en reprenant l'étude d'une réaction indiquée par Winckler ⁽³⁾, prépare le carbure de baryum amorphe et impur, mais ne peut obtenir celui de calcium.

L'année suivante M. Travers ⁽⁴⁾ essaya de le préparer en chauffant au four Perrot un mélange de chlorure de calcium et de charbon; le produit qu'il obtint contenait 16 pour 100 de carbure de calcium, il décomposait l'eau à froid pour donner un mélange gazeux contenant de l'acétylène.

⁽¹⁾ WÖHLER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIV, 1862, p. 220.

⁽²⁾ MAQUENNE, *Sur un carbure défini de baryum* (*Comptes rendus*, t. CXIV, 1892, p. 361).

⁽³⁾ WINCKLER, *Berichte*, t. XXIII, p. 120 et 2642.

⁽⁴⁾ TRAVERS, *Proceedings of the Chemical Society*; fév. 1893.

Ce fut en 1894 que M. Moissan indiqua les préparations et les propriétés du carbure de calcium fondu et cristallisé; deux années auparavant, il avait déjà mentionné la formation de ce composé au four électrique et sa fusibilité à la haute température obtenue à l'aide de cet appareil.

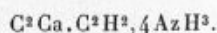
Différentes réactions permettent de l'isoler :

1° Il peut s'obtenir par voie synthétique, en chauffant un mélange de carbone et de calcium; cette réaction s'effectue à basse température; il suffit de chauffer au moyen d'une lampe à alcool, dans un creuset de porcelaine, un mélange de carbone et de calcium; la chaleur dégagée par la combinaison est suffisamment grande pour obtenir la fusion du carbure de calcium formé (Moissan).

2° Il suffit de chauffer l'hydrure de calcium ou l'azoture de calcium, dans une brasque de carbone pur (1).

3° Par l'action de l'acétylène sec sur l'hydrure de calcium.

4° L'acétylène mis en contact avec du calcium ammonium à -60° donne une combinaison qui, au contact d'un excès d'ammoniac liquifié, se combine pour former l'acétylène acétylénique ammoniacal (2), de formule



Cette combinaison sous l'action de la chaleur se décompose pour donner du carbure de calcium C^2Ca .

Préparation. — Sa véritable préparation consiste à chauffer au four électrique un mélange de chaux et de charbon, ou de carbonate de chaux et de charbon (3).

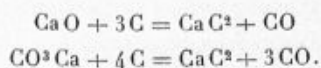
(1) H. MOISSAN, *Sur la couleur du C^2Ca* (*Comptes rendus*, t. CXXVII, 1898, p. 917).

(2) H. MOISSAN, *Action de l'acétylène sur les métaux ammoniums* (*Comptes rendus*, t. CXXVII, 1898, p. 911).

(3) H. MOISSAN, *Préparation au four électrique d'un carbure de calcium cristallisé; propriétés de ce nouveau corps* (*Comptes rendus*, t. CXVIII, 1894, p. 501).

L'emploi du carbonate de chaux nécessite naturellement une plus grande quantité de substances pour obtenir le même poids de carbure.

Les quantités qui sont nécessaires sont indiquées par les réactions suivantes :



Il est assez important de prendre un certain nombre de précautions : le mélange doit être aussi intime que possible, ne pas contenir un excès de charbon en poudre, ce qui empêcherait la formation d'un bain liquide qui est le critérium d'une bonne opération ; il ne faut pas employer non plus un trop grand excès de chaux, car il se formerait surtout du calcium qui partirait par volatilisation.

La chaux doit contenir le moins d'impuretés possible ; telles que sulfates, phosphates, silice ou silicates.

Les sulfates, les phosphates, la silice ou les silicates, à la température de fusion du carbure, formeraient une certaine quantité de sulfures, phosphures, siliciures soit de calcium, soit de fer ou d'aluminium, dont les oxydes accompagnent la chaux comme impuretés.

Tous ces composés, au contact de l'eau, destinée à produire l'acétylène, donneraient de l'hydrogène sulfuré, du phosphore et du siliciure d'hydrogène.

La chaux ne doit pas contenir non plus de magnésie en grande quantité, la préparation du carbure devient alors difficile ; le rendement est faible. Le carbure obtenu est alors à petits grains et difficilement décomposable par l'eau.

Propriétés. — Le carbure de calcium est blanc, cristallisé, transparent (1) ; mais il suffit qu'il contienne une

(1) H. MOISSAN, *Sur la couleur du carbure de calcium* (*Comptes rendus*, t. CXXVII, 1898, p. 917).

trace d'impuretés, surtout d'oxyde de fer, pour qu'il change de couleur et qu'il devienne mordoré; c'est sous cette couleur qu'il est le plus souvent obtenu dans l'industrie.

Sa densité prise dans la benzine à $+18^{\circ}$ est de 2,22; il est insoluble dans le sulfure de carbone, dans la benzine et dans le pétrole.

Sa chaleur de formation a été prise par M. de Forcrand (¹). Elle est de $-7^{\text{Cal}},25$ en partant de C^2 diamant + Ca solide; et de $76^{\text{cal}},95$ à partir de Ca solide et C^2 gazeux qui sont les conditions de sa préparation au four électrique.

Le carbure de calcium obtenu par l'action de chaux sur le charbon ne se forme qu'à une certaine température qui a été déterminée par M. V. Rothmund (²), et fixée à 1620° correspondant à une pression d'oxyde de carbone de $\frac{1}{3}$ d'atmosphère; le phénomène est réversible et peut être comparé à la dissociation du carbonate de chaux; si la pression de l'oxyde de carbone diminue, ce à quoi l'on peut arriver en balayant ce gaz, la formation du carbure de calcium apparaît à une température plus basse.

D'autre part, M. Moissan (³) n'a pu, à la température de fusion du platine, obtenir du carbure de calcium avec un mélange de chaux et de charbon placé dans un tube de quartz traversé par un courant d'hydrogène.

M. Moissan, puis MM. Gin et Leleux, ont démontré que le carbure de calcium se dissociait à la haute température du four électrique.

Pendant la préparation en petites quantités de ce composé au four électrique, s'il est employé des courants de

(¹) DE FORCRAND, *Bulletin de la Société chimique*, 3^e série, t. XIII, p. 745.

(²) V. ROTHMUND, *Zeits. organ. Chem.*, t. XXXI, 1902, p. 136 à 145 et *Bulletin de la Société chimique*, 3^e série, t. XXVIII, p. 980.

(³) H. MOISSAN, *V^e Congrès de Chimie appliquée* (Berlin, 1903).

haute intensité (1200 ampères et 60 volts), et si la durée de la chauffe est de 10 à 12 minutes, il ne reste plus dans le creuset où était le mélange qu'un résidu de graphite pulvérulent ne contenant pas traces de carbure.

Cette dissociation peut encore être mise en évidence en chauffant au four électrique du carbure de calcium et en plaçant au-dessus un tube de cuivre parcouru par un courant d'eau froide; il n'y a sur le tube de cuivre qu'une poussière contenant du graphite, de la chaux pulvérulente et du calcium (1).

Quand on chauffe au four électrique du carbure de calcium ou un mélange de chaux et de charbon, l'arc creuse autour de lui une poche présentant à son pôle supérieur un petit cratère par lequel s'échappent des vapeurs d'oxyde de carbone, de chaux, de calcium et de carbone.

Après refroidissement les parois de la poche sont formées de couches concentriques qui se succèdent de l'intérieur à l'extérieur de la manière suivante :

1° Une couche de graphite brillant; 2° une couche de carbure cristallisé; 3° le mélange initial inaltéré.

Il s'ensuit que la température a été assez élevée pour que la tension de dissociation des vapeurs de calcium et de carbone s'oppose à la combinaison de ces deux corps; elle n'a pu se produire qu'au delà de la surface de niveau limitant la région des températures inférieures à celle de dissociation (2).

Les réactions fournies par le carbure de calcium sont très énergiques et l'on peut dire que d'une manière générale il agit comme un puissant réducteur.

L'hydrogène naissant ne donne lieu à aucune réaction

(1) H. MOISSAN, *Conditions de formation des carbures alcalins, alcalino-terreux et de magnésium* (Comptes rendus, t. CXXVI, 1898, p. 302).

(2) GIN et LELEUX, *Contribution de l'étude des fours électriques*, t. CXXVI, 1898, p. 236.

soit à froid soit à chaud; mais il n'en est pas de même avec les halogènes : le fluor à la température ordinaire s'y combine avec incandescence en donnant du fluorure de calcium et du fluorure de carbone; pour obtenir avec le chlore une combinaison il faut atteindre la température de 245°; pour le brome et l'iode il faut atteindre 330° et 350°.

L'oxygène et le soufre n'ont d'action sur le carbure de calcium que vers le rouge pour former avec l'oxygène du carbonate de calcium et avec le soufre un mélange de sulfure de calcium, de carbone et de soufre.

L'azote ne transforme pas le carbure en azoture même vers 1200°, mais la vapeur de phosphore donne du phosphure et la vapeur d'arsenic de l'arséniure.

Le silicium et le bore, même au rouge blanc, ne donnent rien avec le carbure de calcium; le carbone se dissout dans le carbure de calcium en fusion et par refroidissement se dépose sous forme de graphite.

Le carbure de calcium chauffé avec les oxydes, les réduit presque tous pour donner le métal si celui-ci ne se combine pas au carbone, ou le carbure si le métal ou le métalloïde se combine au carbone et suivant la réaction de double décomposition suivante :



Mais la réaction la plus curieuse et celle qui a entraîné la préparation industrielle immédiate de ce composé est l'action de l'eau : mis en contact avec elle à la température ordinaire, le carbure de calcium se décompose violemment pour donner lieu à un dégagement tumultueux d'acétylène pur si le carbure a été bien préparé.

Cette décomposition aura lieu du reste chaque fois que le carbure se trouvera en contact avec un liquide contenant de l'eau.

Si la réaction s'opère au rouge sombre, la réaction est beaucoup plus calme; c'est qu'en effet il se forme du

carbonate de chaux qui ne tarde pas à servir de couche protectrice et à garantir la partie intérieure.

Les acides étendus, tels que l'acide chlorhydrique, iodhydrique, sulfurique, azotique décomposent facilement le carbure de calcium pour donner de l'acétylène; quand ils sont concentrés, les réactions sont différentes.

L'acide chlorhydrique gazeux donne lieu au rouge à une vive incandescence, avec formation d'un mélange de gaz très riche en hydrogène.

L'acide sulfurique concentré ne réagit que très lentement, de même que l'acide azotique fumant.

Le chlorate de potassium et l'azotate de potassium ne forment du carbonate de calcium qu'au-dessus de leur point de fusion.

Analyse. — Nous ne parlerons dans ce cas que de l'analyse destinée à fixer la formule de ce composé.

Le carbone a été déduit de la quantité d'acétylène dégagé par l'action de l'eau; le calcium a été dosé dans le liquide résultant de cette décomposition et en employant les méthodes connues.

Préparation industrielle.

Nous avons déjà dit dans l'historique du carbure de calcium que, en 1894, M. Moissan (1) avait précisé les détails de préparation et donné les propriétés du carbure de calcium dont il avait indiqué la formation en 1892 (2).

Vers la même époque, un ingénieur américain, M. Willson (3), avait, à la suite d'un brevet sur la préparation des bronzes d'aluminium, rendu public en 1893, revendiqué une longue liste de corps simples ou composés pouvant se préparer à la haute température fournie par l'arc électrique.

(1) H. MOISSAN, *loc. cit.* (*Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 501).

(2) H. MOISSAN, *Description d'un nouveau four électrique* (*Comptes rendus*, t. CXV, 12 décembre 1892, p. 1031).

(3) WILSON, Brevet n° 492377 (États-Unis).

Dans cette liste se trouvait le carbure de calcium, dont il n'indiquait du reste ni sa préparation spéciale, ni ses propriétés.

M. Bullier (1) breveta le premier en France un procédé industriel de préparation de carbure de calcium en traitant au four électrique un mélange en proportions définies de charbon et de chaux; le produit se forme alors à l'état liquide et se solidifie par refroidissement, en constituant une masse à cassure cristalline. C'est le premier produit industriel préparé; il donne sous l'action de l'eau 300' d'acétylène au kilogramme.

En principe, la préparation industrielle du carbure de calcium est très simple: il suffit de mélanger, comme au laboratoire, la chaux et le charbon en proportions convenables et calculées et de rendre ce mélange aussi intime que possible et de le fondre au four électrique. Mais un certain nombre de questions pratiques dues à la quantité du mélange à traiter, à la nature des composants employés, à la construction des fours, à la coulée du produit fabriqué; la conduite de grosses électrodes traversées par des courants intenses, le départ des gaz incandescents; une bonne hygiène des ateliers de fabrication ont dû être étudiées, puis résolues successivement.

Sans vouloir entrer dans le détail des fours employés, nous pourrions dire que tous peuvent se ramener aux trois types suivants:

1° Fours à arc basés sur les fours Siemens (1879) et Moissan (1892);

2° Fours à résistance basés sur les fours Héroult (1886), Gin Leleux (1897);

3° Fours à résistance superficielle ou à incandescence dérivant du premier, des fours Cowles (1886) et Bertolus (1897).

(1) BULLIER, Brevet n° B. 15752 et 236160.

1° *Fours à arc.* — Ces fours sont à un seul arc et à deux électrodes toutes deux mobiles, et une électrode mobile, ou à arcs multiples permettant de répartir l'action calorifique de l'arc sur de plus grandes surfaces; ils sont à sole fixe ou à sole mobile. Parmi ces fours, nous citerons les fours Patin, Street, de la Société des carbures métalliques, Gin et Leleux (1897), Bertolus, etc.

Le courant varie de 900 à 1200 ampères, de 50 à 60 volts.

2° *Fours à résistance.* — Ils sont basés sur le four Héroult qui servit tout d'abord à la réduction de l'alumine en présence du charbon.

Une électrode est verticale, pouvant monter et descendre au-dessus d'une chambre montée sur roues et dont le fond en charbon sert de seconde électrode; les parois de cette chambre sont doublées de matière isolante.

A cette catégorie appartiennent les nouveaux fours Gin et Leleux.

On peut dans ce cas abaisser la tension du courant de 20 à 25 volts.

L'inconvénient de ces fours, c'est qu'ils exigent une canalisation à très forte section, à cause de la très grande intensité du courant.

3° *Four à résistance superficielle ou à incandescence.* — La caractéristique de ces fours est que les électrodes seules ne permettent pas le passage du courant. Au début de l'opération, on les réunit dans la masse par des conducteurs quelconques, tels qu'une suite de morceaux de charbon. Leur avantage est que le courant emprunte seulement comme conducteur une partie de la matière traitée et n'est pas obligé de traverser la masse tout entière.

Les courants employés dans ces fours sont toujours considérables; ils peuvent atteindre une intensité de 8000 ou 10000 ampères, comme dans les fours Gin et Leleux à faible tension.

Quels que soient les fours employés, il est indispensable, pour la bonne préparation du carbure, de partir des matières premières convenablement choisies; au début de la fabrication industrielle, la chaux traitée était un produit quelconque, riche en silicate d'aluminium, en phosphate et en sulfate; le charbon était des cokes renfermant une assez grande quantité de matières minérales, du soufre et du phosphore.

Il faut avoir, pour la fabrication de la chaux, un carbonate blanc cristallin ne contenant que peu d'impuretés.

Voici l'analyse de quelques échantillons de carbonates servant à la préparation de la chaux (1) :

	1.	2.	3.
Chaux.....	54,80	53,63	53,52
Magnésie.....	0,36	0,43	0,4
Silice.....	0,72	1,28	1,09
Alumine.....	0,14	0,32	0,23
Oxyde de fer.....	0,10	0,29	0,24
Anhydride carbonique..	43,50	42,62	42,50
Eau et non dosé.....	0,38	1,43	2,02
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Le charbon employé pour la cuisson est l'anhracite qui malheureusement souvent est très riche en cendres; aussi préfère-t-on l'emploi des fours à gaz (2).

Les charbons employés comme réducteurs ont été : le charbon de bois, le coke, l'anhracite.

Le carbure au charbon de bois paraît donner un carbure de calcium plus pur que celui au coke et fournirait ultérieurement de l'acétylène contenant jusqu'à 5 fois moins d' H^{25} que celui obtenu avec le carbure fait au coke.

L'anhracite le plus employé est celui d'Angleterre, à cause de la petite quantité de cendres qu'il laisse.

(1) GIN, *IV^e Congrès de Chimie appliquée*, t. III, p. 35.

(2) GALL, *IV^e Congrès de Chimie appliquée*, t. III, p. 123.

Cependant, dans quelques cas particuliers, si les cendres sont surtout constituées de silice, le carbure de calcium devient sous-produit de la formation de ferro-silicium ⁽¹⁾.

Les matières premières sont alors broyées et mélangées. Tout d'abord, on avait cru assurer une bonne réaction en les pulvérisant finement; on a constaté, au contraire, qu'il était nécessaire de leur laisser une certaine grosseur permettant le passage facile du gaz (oxyde de carbone) résultant de la réaction.

La composition des électrodes et son usure sont des points également importants dans la fabrication du carbure de calcium industriel. C'est une lourde charge qui influe sur le prix de revient. Aussi la fabrication des électrodes est-elle devenue une industrie spéciale; leur usure, pour des électrodes de même composition, provient de la combustion des gaz de la réaction, qui les brûlent, de même que les pièces de soutien et de connexion; ces gaz incommode considérablement les ouvriers.

Actuellement, les produits gazeux sont aspirés par un ventilateur et enlevés par des canalisations latérales pour se rendre dans une chambre à poussières.

Le carbure de calcium ainsi préparé doit être nettement cristallisé; les cristaux sont à grandes facettes couleur chocolat ou tirant sur le bleu d'acier; à reflets métalliques mordorés.

Analyse du carbure de calcium industriel. — Malgré le bon aspect d'un carbure industriel, il doit toujours être analysé. Comme sa première application est la préparation de l'acétylène, on doit mesurer la quantité de gaz dégagé par un poids connu de carbure. Il doit fournir, pour 1^{kg}, au moins 300^{lit}, non pas de gaz, mais d'acétylène. La détermination du volume gazeux n'est pas toujours, en effet, suffisante, certains carbures de calcium renfermant

(1) GALL, *IV^e Congrès de Chimie appliquée*, t. III, p. 123.

du carbure de manganèse qui donnera sous l'action de l'eau du méthane et de l'hydrogène (1). Ce dernier dégagement est généralement très lent.

Nous ne nous arrêterons pas sur les impuretés du gaz acétylène dégagé; par suite des impuretés des matières premières nous avons déjà dit que ce gaz pouvait contenir: de l'hydrogène sulfuré, de l'hydrogène phosphoré, de l'hydrogène silicié; on y a même trouvé de l'ammoniaque et, dans le résidu insoluble dans l'eau, des composés azotés (2).

M. Moissan et M. Le Chatelier (3) ont étudié spécialement le résidu laissé par l'eau après la décomposition du carbure et la dissolution de la chaux formée dans l'eau sucrée.

M. Moissan a d'abord trouvé qu'il n'y a pas de relations entre le chiffre des matières insolubles et la richesse en acétylène.

Les principales impuretés, le silicium, le soufre, le fer, le phosphore, le carbone, s'y rencontrent généralement sous les formes suivantes :

Le silicium s'y montre sous forme de siliciure de Ca (4) et aussi sous forme de cristaux de silice empilés décrits autrefois par Marsden (4), et parfois aussi sous forme de grains métalliques de siliciure de fer impur.

Le soufre y est combiné au calcium et à l'aluminium, et c'est ce dernier composé, le sulfure d'aluminium, qui donne sous l'action de l'eau l'hydrogène sulfuré qui souille l'acétylène. Il se forme ainsi un composé organique sul-

(1) GALL, *IV^e Congrès de Chimie appliquée*, t. III, p. 127.

(2) F. CHUARD, *Sur les produits de décomposition du carbure de calcium par l'eau* (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XVII, 1898, p. 678).

(3) H. MOISSAN, *Analyse de quelques échantillons industriels de C²Ca* (*Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 457). — LE CHATELIER, *Bulletin de la Société chimique*, t. XVII, 1897, p. 783.

(4) MARSDEN, *Proceedings of the Royal Society*, p. 20. Edinburgh.

furé ⁽¹⁾. M. Mourlot ⁽²⁾ a, en effet, démontré que le sulfure d'aluminium était parfaitement stable à la température du four électrique; le soufre ne se rencontre pas à l'état de sulfure de silicium; ce dernier corps est, en effet, volatil au rouge.

Le fer s'y trouve à l'état de siliciure et de carbosiliciure; le phosphore y est contenu surtout à l'état de phosphore et c'est lui qui donne à l'acétylène son odeur spéciale aliacée. Quant au carbone, on l'y rencontre à l'état de graphite et de siliciure de carbone, jamais à l'état de diamant ⁽³⁾.

Nous donnerons, pour terminer, l'analyse de quelques échantillons de carbure industriel :

	1.	2.	3.
Carbure de calcium.....	94,2	92,2	91,0
Chaux (libre).....	0,9	1,8	1,9
Charbon.....	0,6	1,3	1,7
Siliciure de carbone.....	2,8	3,1	2,6
Non déterminés.....	1,5	1,6	2,8
	100,0	100,0	100,0

Usages. — Le principal usage du carbure de calcium est la préparation industrielle de l'acétylène. La propriété réductrice de ce composé l'a fait indiquer comme réducteur dans la métallurgie par MM. Moissan ⁽⁴⁾, Siemens et Halske, Geelmuyden ⁽⁵⁾ et L. Bullier ⁽⁶⁾; il a d'autres applications plus restreintes comme phylloxéricide, ainsi

⁽¹⁾ H. MOISSAN, *loc. cit.*

⁽²⁾ MOURLOT, *Action d'une haute température sur quelques sulfures* (*Comptes rendus*, t. CXXIII, 1896, p. 55).

⁽³⁾ LUNGE et CEDERCREUNTZ, *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1897, p. 951. — H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 457.

⁽⁴⁾ H. MOISSAN, *loc. cit.*

⁽⁵⁾ GEELMUYDEN, *Sur l'action réductrice du C²Ca* (*Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 1026).

⁽⁶⁾ L. BULLIER, *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 1109.

que l'a indiqué M. E. Chuard ⁽¹⁾. Enfin, il a quelques emplois thérapeutiques.

CARBURE DE STRONTIUM ET CARBURE DE BARYUM, C²Sr et C²Ba.

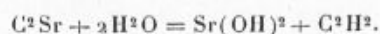
CARBURE DE STRONTIUM, C²Sr. — La préparation du carbure de strontium est identique à celle du carbure de calcium; il suffit de chauffer pendant 10 à 12 minutes au four électrique un mélange de 120^g de strontiane et 30^g de charbon de sucre ou 150^g de carbonate de strontium et 50^g de charbon de sucre.

Le courant employé pour un temps de chauffe de 10 à 12 minutes est 400 ampères pour 60 volts.

Sa densité est de 3,19.

Les propriétés du carbure de strontium sont identiques à celles du carbure de baryum; comme lui il est attaqué par l'iode, avec incandescence, à une température inférieure à celle de réaction du chlore.

L'eau le décompose également en donnant du gaz acétylène pur suivant la réaction



CARBURE DE BARYUM, C²Ba. — Nous avons déjà indiqué que M. Maquenne ⁽²⁾ avait réussi dans le cas du baryum, seulement à préparer un carbure impur: « La matière que l'on obtient ainsi, dit ce savant, est amorphe, de couleur gris foncé, légère, poreuse et extrêmement friable; c'est un mélange de carbure de baryum (38 pour 100 environ) avec de la magnésie, un peu de charbon et une trace de carbonate de baryum non décomposé ».

Il est cependant utilisable pour préparer l'acétylène. M. Moissan ⁽³⁾ l'obtient fondu et cristallisé en employant

⁽¹⁾ E. CHUARD, *Sur l'emploi du carbure de calcium comme phylloxéricide* (*Comptes rendus*, t. CXXIV, 1897, p. 1247).

⁽²⁾ MAQUENNE, *loc. cit.*

⁽³⁾ H. MOISSAN, *Préparation des carbures cristallisés de baryum et de strontium* (*Comptes rendus*, t. CXVIII, 1894, p. 683).

un procédé semblable à celui qui lui a servi pour le carbure de calcium.

Préparation. — Il se prépare donc facilement au four électrique en chauffant un mélange intime de 50^g de baryte anhydre et 30^g de charbon de sucre ou 150^g de carbonate de baryum et 25^g de charbon de sucre.

Le courant employé est de 400 ampères et de 60 volts et la durée de la chauffe est de 10 minutes.

Le carbure de baryum s'obtient encore en traitant le sulfate de baryum naturel par le charbon au four électrique. M. Mourlot (1) a montré en effet qu'il se formait du sulfure de baryum dissociable à cette haute température en donnant du soufre et du carbure de baryum résultant de l'excès de charbon employé.

Propriétés. — Le carbure de baryum est le plus fusible des trois carbures alcalino-terreux ; sa densité est de 3,75.

Il se dissocie à haute température comme le carbure de calcium (2).

Au contact de l'eau ce carbure se décompose pour donner immédiatement de l'acétylène.

L'action des halogènes est assez énergique et la réaction se fait avec incandescence et à une température qui, pour chaque halogène, va en diminuant du calcium au baryum.

Les autres corps simples, l'oxygène, le soufre, le sélénium, l'azote, le phosphore, l'arsenic ne réagissent pas aussi facilement que sur le carbure de calcium ; la température à laquelle se fait chacune de ces réactions est généralement plus élevée pour le carbure de baryum que pour celui de calcium.

Les acides étendus ou concentrés agissent sur ce carbure d'une manière analogue à celle qui a été indiquée au carbure calcique.

(1) A. MOURLOT, *loc. cit.*

(2) GIN et LELEUX, *Sur la dissociation du carbure de baryum* (*Comptes rendus*, t. CXXVI, 1898, p. 749).

Analyse. — Les analyses faites pour déterminer les formules donnent des nombres qui correspondent à BaC^2 pour le carbure de baryum et SrC^2 pour celui de strontium.

II. Carbures qui, sous l'action de l'eau, ne donnent que du méthane.

Ce sont les carbures d'aluminium et de glucinium.

CARBURE D'ALUMINIUM, C^3Al^2 .

Plusieurs savants avaient mis en doute la combinaison de l'aluminium avec le charbon. D'après Sainte-Claire Deville ⁽¹⁾, l'aluminium ne se combine pas au charbon; suivant Mallet ⁽²⁾, il ne se forme pas de carbure, mais le métal se recouvre d'un dépôt adhérent de carbone.

En calcinant un mélange de noir de fumée et d'aluminium, M. Franck ⁽³⁾ a obtenu des produits qui, chauffés avec l'acide chlorhydrique, dégagent une petite quantité d'acétylène.

Ce composé, défini et cristallisé, s'obtient seulement au four électrique par les procédés indiqués par M. Moissan ⁽⁴⁾. Le carbure d'aluminium se forme dans un certain nombre de réactions :

1° Réduction du kaolin par le charbon. Un mélange de kaolin et de charbon est chauffé au four électrique pendant 8 à 10 minutes, avec un courant de 300 ampères et de 65 volts; après refroidissement, il reste un culot métallique dans lequel pointent les cristaux de carbure (Moissan).

⁽¹⁾ SAINTE-CLAIRE DEVILLE, *Annales de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XLIII, p. 15.

⁽²⁾ MALLET, *Bulletin de la Société Chimique*, t. XXVII, p. 107.

⁽³⁾ FRANCK, *Bulletin de la Société Chimique*, 3^e série, t. XI, p. 439.

⁽⁴⁾ H. MOISSAN, *Sur la préparation du carbure d'aluminium* (*Comptes rendus*, t. CXIX, 1894, p. 16).

2° On l'obtient encore par l'action de l'oxyde de carbone ou de l'acide carbonique sur l'aluminium métallique, en présence d'iodure d'aluminium (Guntz et Masson) (1).

Préparation. — 1° Sa véritable préparation consiste en l'union directe de l'aluminium et du charbon.

De l'aluminium en menus morceaux est placé dans un creuset de charbon et modérément chauffé au four électrique; après refroidissement, il se forme, comme dans le cas précédent, une masse métallique dans laquelle on voit apparaître les cristaux de carbure.

Ce procédé fournit du carbure d'aluminium souillé d'une petite quantité d'azoture.

2° Pour obtenir le carbure d'aluminium absolument pur, il suffit de chauffer au four électrique un tube de charbon traversé par un courant d'hydrogène dans lequel on a disposé des nacelles également au charbon contenant une certaine quantité d'aluminium métallique en petits morceaux.

Chaque nacelle contient 15^g à 20^g de métal; le tube est chauffé pendant 5 à 6 minutes avec un courant de 300 ampères et de 65 volts.

Après avoir laissé refroidir le tout dans un courant d'hydrogène, on trouve les nacelles remplies d'une masse grise boursoufflée, irrégulière, due à l'augmentation de volume qui s'est produite pendant la solidification.

Quel que soit le procédé employé, il faut séparer les cristaux de carbure du métal en excès; les culots fondus sont divisés par fragments de 1^g à 2^g et sont attaqués au nombre de deux ou trois à la fois par l'acide chlorhydrique concentré; les récipients où se fait cette attaque sont entourés de glace pour éviter toute élévation de température. Il est nécessaire d'opérer aussi rapidement

(1) GUNTZ et MASSON, *Action de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone sur l'aluminium* (Comptes rendus, t. CXXIV, 1897, p. 187).

que possible pour empêcher l'action de l'eau sur le carbure qui vient d'être isolé. C'est pourquoi l'on doit employer l'acide chlorhydrique concentré; l'action de l'acide chlorhydrique étendu est trop lente et ne sépare qu'un produit altéré.

Propriétés. — L'étude de ce corps a été faite par M. Moissan (1).

Le carbure d'aluminium pur se présente sous la forme de beaux cristaux jaunes, transparents, dont quelques-uns peuvent atteindre jusqu'à 5^{mm} à 6^{mm} d'épaisseur, possédant la forme d'un hexagone régulier ayant une certaine épaisseur.

Sa densité prise dans la benzine est de 2,36.

Sa chaleur de formation a été mesurée par M. Berthelot (2), qui l'a trouvée égale à + 244^{Cal},9 moins 2ε (2ε seraient voisins de 13^{Cal},5) pour C³ diam. et Al¹ sol.

Quand on chauffe le carbure d'aluminium au rouge sombre dans un courant de chlore, il y a formation d'un chlorure d'aluminium et d'un résidu de carbone amorphe; le brome ne donne de réaction analogue que vers 700°, l'iode ne paraît pas avoir d'action même au rouge vif.

L'oxygène n'attaque le carbure d'aluminium qu'au rouge sombre, sa chaleur de formation explique la difficulté que l'on a à le brûler; sa chaleur de combustion est de 824^{Cal} pour C³Al¹.

De plus, l'alumine qui se forme au début de la combustion empêche l'action ultérieure de l'oxygène en recouvrant le carbure d'une gaine protectrice.

Le soufre au rouge sombre donnera facilement au contraire du sulfure d'aluminium, la réaction s'effectuera avec un très grand dégagement de chaleur, la plus grande partie

(1) H. MOISSAN, *loc. cit.*

(2) BERTHELOT, *Sur la génération des hydrocarbures par les carbures métalliques* (Comptes rendus, t. CXXXII, p. 281).

du carbone du carbure restera sous forme d'un résidu amorphe.

L'azote et le phosphore sont sans action sur ce composé.

Un certain nombre d'oxydants attaquent le carbure d'aluminium avec énergie : le permanganate de potassium sec, le bichromate de potassium, l'acide chromique, le bioxyde de plomb sont facilement réduits, le chlorate de potassium et l'azotate de potassium vers leur point de fusion ne possèdent aucune action.

Quand l'acide nitrique est fumant, il ne réagit pas soit à froid, soit à chaud; il n'en est pas de même avec l'acide étendu; le même phénomène a lieu pour l'acide chlorhydrique.

L'acide sulfurique concentré et bouillant est réduit avec formation de gaz sulfureux; l'acide étendu l'attaque vers 100°; cette température est inférieure à celle à laquelle l'acide concentré réagit.

Les carbonates alcalins fondus le détruisent très difficilement et la potasse ne le décompose entièrement que vers 300°.

Le carbure d'aluminium possède la très curieuse propriété de se décomposer facilement sous l'influence de l'eau pour donner un carbure d'hydrogène gazeux; mais, alors que les carbures précédemment étudiés dégageaient de l'acétylène pur, celui-ci va donner du méthane pur.

Cette décomposition est lente, M. Berthelot (1) a démontré qu'elle s'effectuait avec $+178^{\text{Cal}}, 8 + 2\varepsilon$ et que, s'il s'était formé de l'acétylène mêlé d'hydrogène, elle ne serait plus faite qu'avec $+35^{\text{Cal}} + 2\varepsilon$; que, s'il s'était formé de l'éthylène mélangé d'hydrogène, il n'y aurait eu que $100^{\text{Cal}} + 2\varepsilon$ et, s'il était fait de la benzine gazeuse, il y aurait un dégagement de chaleur de $120^{\text{Cal}} + 2\varepsilon$, et il

(1) BERTHELOT, *loc. cit.*

ajoute : « Ainsi la production du formène dans la réaction de l'eau sur le carbure d'aluminium répond au maximum thermique; on conçoit dès lors qu'il prenne naissance d'une façon exclusive, attendu que le formène résulte à la fois du dégagement de chaleur maximum vers lequel tend le système, et de la conservation du type moléculaire résultant d'une substitution à valeurs égales. C'est en effet le dernier genre de transformations qui se réalise en général dans les produits initiaux des réactions. J'ai insisté à diverses reprises sur ce point, c'est-à-dire sur cette double tendance : d'une part, conservation initiale du type moléculaire dans les doubles décompositions (¹), mécanisme qui préside à la préparation de la plupart des combinaisons endothermiques; d'autre part, tendance finale des systèmes vers le dégagement de chaleur maximum. Quand ces deux tendances sont satisfaites à la fois en engendrant des corps suffisamment stables dans les conditions des expériences, la réaction prend un caractère de nécessité. »

Analyse. — L'analyse de ce carbure présente d'assez nombreuses difficultés; il faut, en effet, opérer sur le carbure chimiquement pur et non altéré.

Deux méthodes sont employées pour le dosage de l'aluminium :

1° Un poids connu de carbure d'aluminium est attaqué par l'acide chlorhydrique pendant plusieurs heures; si le composé est absolument pur, il n'y a pas de résidu, sinon il est nécessaire de filtrer pour séparer les produits insolubles.

Le chlorure d'aluminium ainsi obtenu est lentement évaporé, puis calciné avec précaution.

Le résidu est alors de l'alumine pure, on en déduit par le calcul la quantité pour 100 d'aluminium.

(¹) BERTHELOT, *Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 469.

2° Un poids connu de carbure est attaqué au creuset d'argent par la potasse fondue. La masse, reprise par l'eau, donne une solution qui est légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique; l'alumine est précipitée de cette solution par l'hyposulfite de soude; le mélange d'alumine et de soufre est filtré, séché et calciné.

Pour doser le carbone, on emploie le procédé suivant : un poids connu de carbure d'aluminium, placé dans une nacelle, est chauffé dans un courant de chlore absolument sec; le carbure est attaqué et laisse comme résidu le carbone; ce résidu est alors chauffé dans un courant d'hydrogène pur et sec, puis brûlé dans un courant d'oxygène; le gaz carbonique formé est recueilli et pesé, et de son poids on en déduit celui du carbone.

CARBURE DE GLUCINIUM, CGI^2 .

Le carbure de glucinium a été préparé et étudié par M. P. Lebeau (1).

Préparation. — Il est obtenu en chauffant au four électrique un mélange d'oxyde de glucinium et de charbon.

Le mélange, aussi intime que possible, est placé dans un tube en charbon, fermé à l'une de ses extrémités et introduit dans le four de manière à se trouver dans la partie la plus chaude. La durée de l'expérience est de 8 à 10 minutes en employant un courant de 1000 ampères et de 50 volts. Le carbure ne se forme pas sous l'action d'un courant moins intense (350 ampères et 45 volts); dans ces conditions il ne se forme qu'un azoture ou un carbo-azoture.

Propriétés. — Le carbure de glucinium est formé de petits cristaux jaune brun, rappelant avec une couleur plus foncée ceux du carbure d'aluminium. Il est assez

(1) P. LEBEAU, *Sur le carbure de glucinium* (*Comptes rendus*, t. CXXI, 1895, p. 496).

dur, il raie facilement le quartz. Sa densité prise à 15° est de 1,90.

Ses propriétés chimiques le rapprochent beaucoup du carbure d'aluminium.

Le chlore et le brome donnent au rouge sombre du chlorure et du bromure de glucinium; l'iode n'a pas d'action jusqu'à 800°.

L'oxygène, le soufre, le phosphore, l'azote fournissent des réactions semblables à celles que ces corps simples ont données avec le carbure d'aluminium.

Le carbure de glucinium ne se combine pas au charbon; l'excès de ce corps simple qui lui a été ajouté a été retrouvé après les expériences sous forme de graphite.

Les acides concentrés et étendus se comportent vis-à-vis de ce carbure comme vis-à-vis de celui d'aluminium; il en est de même d'un certain nombre d'oxydants.

Le carbure de glucinium possède également la très intéressante propriété de dégager lentement, sous l'action de l'eau, du méthane en même temps qu'il y a formation d'hydrate de glucinium.

« Le carbure de glucinium, dit M. Berthelot (¹), fournit également du formène pur, probablement pour les mêmes raisons que le carbure d'aluminium, mais l'étude thermo-chimique n'en a pas été faite. »

Analyse. — Nous ne pouvons mieux faire que de citer la méthode que M. Lebeau a employée.

« 1° Un poids déterminé de matière était traité par un courant de chlore sec et privé d'oxygène par son passage sur une colonne de charbon de sucre maintenu au rouge vif; le chlorure formé, convenablement condensé, nous a servi à doser le glucinium; le carbone total était pesé après l'avoir débarrassé du chlore en le chauffant dans un courant d'hydrogène, et enfin traité par l'acide nitrique

(¹) BERTHELOT, *loc. cit.*

fumant, qui laissait le carbone graphitoïde, lequel était recueilli sur filtre taré et pesé.

» 2° Le carbure pulvérisé était attaqué, pendant plusieurs heures, par l'acide nitrique fumant, de façon à détruire tout le carbone combiné; le liquide étendu était filtré sur filtre taré. Le résidu solide pesé nous donnait le graphite, et le glucinium était précipité dans la liqueur par le sulfhydrate d'ammoniaque.

» 3° Ce procédé a été choisi dans le but de déterminer le carbone combiné, sous forme de gaz méthane. Nous avons placé dans un petit ballon un poids connu de carbure et une quantité suffisante d'une solution concentrée de soude pure; le ballon était relié à une trompe à mercure, qui permettait de recueillir les gaz. On établissait le vide dans l'appareil, en refroidissant pour empêcher la réaction, et l'on chauffait ensuite jusqu'à décomposition complète. Le gaz recueilli et mesuré était constitué par du méthane pur.

III.

Carbure qui, sous l'action de l'eau, donne un mélange de méthane et d'hydrogène.

CARBURE DE MANGANÈSE, CMn^3 .

MM. Troost et Hautefeuille (1) préparèrent les premiers ce composé.

En déterminant les quantités de chaleur dégagée par la dissolution d'un même poids de fer et de fonte de manganèse plus ou moins carburée, dans le bichlorure de mercure, ils avaient trouvé qu'une fonte de manganèse contenant 6,7 pour 100 de carbone était difficilement

(1) TROOST et HAUTEFEUILLE, *Étude calorimétrique sur les carbures, les siliciures, les borures de fer et de manganèse* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. IX, p. 60).

attaquable par le bichlorure et dégageait beaucoup moins de chaleur que des fontes de manganèse d'une teneur très voisine en carbone. Ce carbure à 6,7 pour 100 de carbone refroidi lentement, présentait de véritables solides de clivage et répondait à la formule CMn^3 .

M. Moissan ⁽¹⁾ l'obtint très facilement en grande quantité au four électrique; il en fit une étude complète.

Préparation. — L'oxyde salin de manganèse est mélangé au charbon de sucre dans les proportions de :

Oxyde de manganèse.....	200 ^g
Charbon de sucre.....	50 ^g

Ce mélange aussi intime que possible est chauffé au four électrique dans un tube de charbon fermé à une de ses extrémités, pour éviter la volatilisation du manganèse.

Avec un courant de 350 ampères et de 50 volts, l'opération dure 5 minutes; quand le courant atteint 900 ampères et 50 volts, la réduction est presque immédiate.

Propriétés. — Le carbure de manganèse fondu est une masse à cassure cristalline, d'une densité de 6,89 à + 17°. Abandonné au contact de l'air, il se délite assez rapidement (Troost et Hautefeuille).

Sa chaleur de formation déterminée par M. Le Chatelier ⁽²⁾ est de + 10^{Cal},4 pour C diamant + Mn^3 solide. Il se dissocie au four électrique.

Le fluor réagit à froid pour donner du fluorure; le chlore donne, sous une faible élévation de température, du chlorure de manganèse.

Très légèrement chauffé, le carbure de manganèse brûle

⁽¹⁾ H. MOISSAN, *Sur le carbure de manganèse* (Comptes rendus, t. CXXII, 1896, p. 421).

⁽²⁾ LE CHATELIER, *Chaleur de formation de quelques composés du manganèse* (Bulletin de la Société Chimique, 3^e série, t. XV, p. 871).

assez facilement dans l'oxygène, de même que dans l'oxyde azoteux et l'oxyde azotique.

Les acides étendus, surtout l'acide chlorhydrique, décomposent le carbure de manganèse en donnant des carbures d'hydrogène liquides. Mais de toutes ces actions, la plus intéressante est celle de l'eau.

Mis en contact avec cet élément, il se dégage un gaz qui possède une flamme peu éclairante; l'analyse a montré que c'est un mélange de méthane et d'hydrogène à volumes égaux (1).

Cette décomposition a lieu suivant la réaction suivante :



M. Berthelot (2) a démontré que les relations atomiques et les relations thermochimiques concourent pour faire prévoir ces phénomènes.

» La réaction montre que l'excès d'hydrogène résulte du défaut d'équivalence entre le carbure et l'oxyde, le premier contenant un excès de manganèse qui décompose l'eau pour son propre compte. »

L'étude thermochimique rend compte de ces résultats.

La réaction indiquée plus haut se passe avec un dégagement de $+ 87^{\text{Cal}},3$. La production d'autres carbures d'hydrogène : acétylène, éthylène, éthane donnerait lieu à des dégagements de chaleur moindre.

Analyse. — Le dosage des éléments fait par l'action du chlore en tenant compte de la quantité de graphite que contenait le carbure de manganèse indique bien que le carbure de manganèse répond à la formule CMn^2 .

(1) M. MOISSAN, *Sur un carbure de manganèse* (*Comptes rendus*, t. CXXXII, 1896, p. 421).

(2) M. BERTHELOT, *Sur la génération des hydrocarbures par les carbures métalliques* (*Comptes rendus*, t. CXXXII, 1901, p. 281).

IV.

Carbures qui se décomposent au contact de l'eau en donnant un mélange d'acétylène, d'éthylène, de méthane et d'hydrogène.

Ce sont les carbures d'yttrium et de thorium.

CARBURE D'YTTRIUM, C²Y.

Ce composé fut préparé presque en même temps par M. O. Pettersson (1) en Suède, et par MM. Moissan et Étard (2) en France. Le procédé qui fut employé est le même et consiste à réduire l'oxyde d'yttrium pur par le charbon.

M. Pettersson indiqua bien que ce carbure décomposait l'eau violemment, mais n'indiqua pas les produits de la réaction. MM. Moissan et Étard étudièrent également les propriétés de ce carbure.

Préparation. — Un mélange intime d'oxyde d'yttrium et de charbon de sucre est chauffé au four électrique. Pour rendre ce mélange aussi intime que possible, le charbon sucre et l'oxyde d'yttrium finement pulvérisés sont triturés au mortier avec une petite quantité d'essence de térébenthine, de manière à obtenir une pâte ne tachant pas les doigts; elle est soumise à l'action de la presse, de manière à en former de petits cylindres; ils sont alors placés dans un creuset de porcelaine couvert, légèrement chauffés au four Perret jusqu'à ce qu'ils ne dégagent plus de gaz combustibles.

(1) O. PETERSSON, *Berichte*, t. XXVIII, p. 2419, et *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XVI, p. 101; *Supplément des Comptes rendus de l'Académie Royale Suédoise*, 2^e série, n^o 1, 1895.

(2) H. MOISSAN et ÉTARD, *Sur le carbure d'yttrium et de thorium* (*Comptes rendus*, t. CXXII, p. 573).

Ces cylindres comprimés sont alors introduits dans un tube en charbon fermé à une de ses extrémités et chauffés pendant 5 à 6 minutes avec un courant de 900 ampères et de 50 volts.

Propriétés. — Le carbure d'yttrium est formé de petits lingots bien fondus à cassure très nette et cristalline; il présente un éclat métallique qui se ternit rapidement au contact de l'air; quand on examine ce carbure au microscope, on constate qu'il est formé de cristaux jaunes et transparents qu'accompagne quelquefois du graphite.

Sa densité est de 4,13 à +18° (H. Moissan); de 4,186 (O. Pettersson).

Les métalloïdes tels que le fluor, le chlore, le brome, l'iode l'attaquent sous l'influence d'une faible élévation de température.

Le carbure d'yttrium brûle assez facilement dans l'oxygène, dans la vapeur de soufre, dans celle de sélénium.

Les acides concentrés l'attaquent avec difficulté; l'acide sulfurique est réduit à chaud. Les acides étendus grâce à la présence de l'eau le décomposent.

Mis en contact avec l'eau, il se forme un mélange gazeux composé de carbures d'hydrogène et d'hydrogène dont la composition pour 100 est la suivante :

	I.	II.
Acétylène.....	71,7	71,8
Éthylène.....	4,8	4,45
Méthane.....	19	18,8
Hydrogène.....	4,5	4,95

Analyse. — L'analyse est basée sur la propriété que possède ce composé de brûler au contact de l'oxygène en donnant lieu à un dégagement de gaz carbonique avec formation d'un résidu d'oxyde d'yttrium; le gaz carbonique est recueilli et pesé, on en déduit la quantité de

carbone; le résidu également pesé fournira la proportion de l'élément métallique.

Le carbure d'yttrium correspond à la formule C^2Y .

CARBURE DE THORIUM, C^2Th .

En étudiant la réduction de l'oxyde de thorium par le charbon au four électrique, M. Troost ⁽¹⁾ a obtenu une masse métallique fondue qui contient du thorium, et dont la composition se rapproche du carbure C^2Th .

Sa préparation a été faite de nouveau par MM. Moissan et Étard ⁽²⁾, qui ont également étudié les propriétés de ce nouveau composé.

Préparation. — Des agglomérés, préparés en mélangeant de la thorie pure et du charbon de sucre finement pulvérisé, sont chauffés au four électrique.

Les proportions que l'on emploie sont :

Oxyde de thorium.....	72 ^g
Charbon de sucre.....	6 ^g

Les agglomérés sont placés dans un tube en charbon fermé à une de ses extrémités et soumis pendant 4 minutes à l'action d'un courant de 900 ampères et de 50 volts.

Propriétés. — Le carbure de thorium obtenu par ce procédé est formé d'une masse bien fondue, à cassure nettement cristalline, et qui se clive avec facilité.

Quand on l'examine au microscope, on voit qu'il est formé de petits cristaux jaunes et transparents; il est quelquefois mélangé de quelques lamelles de graphite; sa densité est, à + 18°, de 8,96.

Ses propriétés chimiques sont identiques à celles du carbure d'yttrium.

⁽¹⁾ TROOST, *Sur la préparation du zirconium et du thorium* (*Comptes rendus*, t. CXVI, p. 1227).

⁽²⁾ H. MOISSAN et ÉTARD, *loc. cit.*

L'eau mise en contact avec lui donne lieu à un dégagement gazeux qui est formé d'un mélange de carbures d'hydrogène et d'hydrogène.

La composition pour 100^{vol} de ce mélange est la suivante :

	I.	II.
Acétylène.....	47,05	48,44
Éthylène.....	5,88	5,64
Méthane.....	31,06	27,69
Hydrogène.....	16,01	18,23

Une petite quantité de carbone combiné donne, de plus, des carbures liquides saturés ou non saturés (1).

Analyse. — La même méthode analytique que celle employée pour le carbure d'yttrium indique que la formule du carbure de thorium est C²Th.

V.

Carbures qui, sous l'action de l'eau, donnent un mélange de carbures d'hydrogène gazeux et une petite quantité de carbures d'hydrogène liquide.

Les carbures métalliques qui font partie de ce groupe sont les carbures des métaux rares : cérium, lanthane, néodyme, praséodyme, samarium.

Les carbures de cérium, de lanthane surtout, donnent lieu, sous l'action de l'eau, à des carbures d'hydrogène liquides; les trois autres métaux donnent des mélanges gazeux dont la quantité d'acétylène les rapproche de l'yttrium; mais ces mélanges ne contiennent pas d'hydrogène; c'est pourquoi nous avons réuni sous ce titre les carbures des métaux cités plus haut.

(1) Quoique le carbure de thorium donne en très petite quantité des carbures d'hydrogène liquides, nous avons pensé qu'il était nécessaire de le traiter à cette place à côté du carbure d'yttrium dont il se rapproche par la présence de l'hydrogène dans le mélange gazeux.

CARBURE DE CÉRIUM, C² Ce.

Ce carbure a été préparé et étudié par M. H. Moissan (1).

Préparation. — L'oxyde de cérium blanc est intimement mélangé au charbon de sucre dans les proportions suivantes :

Oxyde blanc de cérium	192
Charbon de sucre	48

Le mélange introduit dans un tube de charbon fermé à une de ses extrémités, est chauffé au four électrique, jusqu'au moment où la masse est en fusion tranquille; à ce moment, en effet, le dégagement d'oxyde de carbone a cessé et la réaction est terminée.

La durée de la chauffe est d'environ 10 minutes quand on emploie un courant de 300 ampères et 50 volts pour la quantité de matière indiquée.

Propriétés. — Obtenu par ce procédé, le carbure de cérium constitue une masse fondue à cassure cristalline se délitant facilement au contact de l'air. Une petite quantité, rapidement pulvérisée et examinée au microscope, laisse voir des débris cristallins qui sont des portions très nettes d'hexagones réguliers; ils sont transparents quand la masse ne contient pas de graphite en excès. Sa densité est de 5,23.

Le fluor, le brome, l'iode attaquent le carbure de cérium à des températures allant en augmentant du fluor à l'iode.

La réaction de l'oxygène a fourni une méthode de dosage de ce carbure. Au rouge, il s'y combine avec éclat pour donner un résidu d'oxyde avec dégagement de gaz carbonique; la réaction est complète.

Parmi les actions des autres métalloïdes, il faut citer

(1) H. MOISSAN, *Préparations et propriétés du carbure de cérium* (*Comptes rendus*, t. CXXII, 1896, p. 357).

celle du carbone : il se dissout dans le carbure en fusion, mais par refroidissement il se sépare de la masse sous forme de graphite.

Les hydracides : l'acide chlorhydrique et l'acide iodhydrique donnent, à des températures différentes, un chlorure et un iodure de cérium.

Les oxydants agissent avec énergie ; le chlorate de potassium, l'azotate de potassium le décomposent vers leur point de fusion ; il en est de même de la potasse et du carbonate de potasse : il se forme alors de l'hydrogène et de l'oxyde de cérium.

Les acides concentrés agissent assez difficilement à la température ordinaire, mais les acides étendus l'attaquent rapidement ; leur action est vraisemblablement due à l'eau qu'ils contiennent.

C'est toujours l'action de l'eau qui est la plus intéressante et la plus caractéristique ; il se forme un mélange complexe d'acétylène, d'éthylène, de méthane et une petite quantité de carbures liquides saturés et non saturés.

La composition pour 100^{vol} de gaz dégagés est la suivante :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Acétylène....	75	75,50	76,69	76,42	75,64
Éthylène.....	3,52	4,23	»	»	»
Méthane.....	21,48	20,27	»	»	»

Il est indispensable de s'assurer que le carbure que l'on traite par l'eau ne contient pas de carbure de calcium.

De plus, 3 à 4 pour 100 du carbone combiné sont passés à l'état de carbures liquides saturés et non saturés.

« Ces phénomènes, dit M. Berthelot (1), sont évidemment attribuables à la complexité de la réaction, complexité attestée par la production d'un excès d'hydrogène sur la dose contenue dans l'acétylène. En effet, cette der-

(1) M. BERTHELOT, *loc. cit.*

nière, seule, est corrélative d'une décomposition de l'eau susceptible de céder tout son oxygène au cérium en formant du protoxyde. Il résulte de la production d'un excès d'hydrogène que l'oxyde de cérium, qui prend naissance dans la réaction, est constitué par un mélange de protoxyde CeO et d'oxydes supérieurs. En effet, s'il y avait uniquement formation de protoxyde, on devrait obtenir de l'acétylène pur



mais, dès qu'il se forme un oxyde supérieur, tel que Ce^2O^3 ou plutôt une combinaison de ce corps avec le protoxyde, il en résulte de l'hydrogène excédant, qui se combine à une portion des éléments de l'acétylène pour fournir surtout du formène et, simultanément, quelque dose d'autres carbures moins hydrogénés, composés spéciaux dont la formation est sans doute corrélative de la condensation moléculaire de ces oxydes intermédiaires.

» Arrêtons-nous à ces résultats qui montrent comment les produits se compliquent dès que les carbures métalliques ne fournissent plus, en étant décomposés par l'eau, des oxydes de composition correspondant à celle des carbures; *a fortiori*, si ces carbures eux-mêmes constituent des mélanges ou des composés polymérisés. Il suffira d'avoir établi la corrélation existant entre les propriétés chimiques et thermochimiques et la formation de l'acétylène ou du formène pour les carbures métalliques qui ont été l'objet d'une étude approfondie et qui donnent lieu à des réactions simples. »

Analyse. — La calcination du carbure de cérium permet de l'analyser très simplement; chauffé dans un courant d'oxygène il se décompose; il donne de l'acide carbonique que l'on recueille et que l'on pèse et de l'oxyde de cérium qui est également pesé.

Les chiffres obtenus indiquent qu'il faut attribuer au carbure de cérium la formule C^2Ce .

CARBURE DE LANTHANE, C^2La .

Préparation. — La méthode employée pour la préparation de ce carbure est la réduction au four électrique de l'oxyde de lanthane par le charbon; elle fut appliquée simultanément par M. O. Pettersson ⁽¹⁾ et par M. Moissan ⁽²⁾.

Le mélange d'oxyde de lanthane et de charbon de sucre est fait dans les proportions suivantes :

Oxyde de lanthane.....	100 ^g
Charbon de sucre.....	80 ^g

Il est placé dans un tube en charbon fermé à une de ses extrémités et chauffé pendant 10 à 12 minutes avec un courant de 350 ampères et 50 volts: la réduction de l'oxyde de lanthane étant plus difficile que celle de l'oxyde de cérium.

Propriétés. — Le carbure de lanthane se présente sous l'aspect d'une masse fondue à cassure cristalline.

A l'examen microscopique, la forme cristalline des cristaux apparaît plus distinctement que celle du carbure de cérium; sa densité est de 5,02 (H. Moissan) à 18°, de 4,76 (Pettersson).

Ses propriétés chimiques sont en tous points identiques à celles du carbure de cérium. Il brûle également dans l'oxygène, quoique à une température plus élevée, pour donner du gaz carbonique et de l'oxyde de lanthane. Cette réaction servira au dosage du carbure.

L'action de l'eau est aussi la même; il se formera de

⁽¹⁾ O. PETERSSON, *loc. cit.*

⁽²⁾ H. MOISSAN, *Étude du carbure de lanthane* (*Comptes rendus*, t. CXXIII, 1896, p. 148).

l'hydrate de lanthane et un mélange de carbures d'hydrogène gazeux : acétylène, éthylène, méthane et une petite quantité de carbures d'hydrogène liquides.

La composition de ce mélange pour 100^{vol} est la suivante :

	I.	II.	III.	IV.
Acétylène.....	71,75	70,18	71,17	70,71
Éthylène.....	1,93	1,15	0,95	2,01
Méthane.....	27,22	28,67	27,88	27,98

2 pour 100 du carbone combiné passent de plus à l'état de carbures liquides, saturés ou non saturés.

Analyse. — La méthode analytique qui est employée est basée comme pour celle du carbure de cérium sur l'action de l'oxygène au rouge.

Les nombres trouvés indiquent que le carbure de lanthane doit avoir pour formule C²La.

CARBURES DE NÉODYME ET DE PRASÉODYME, C²Ne et C²Pr.

Ces carbures ont été tous deux préparés et étudiés par M. H. Moissan (¹).

Carbure de néodyme, C²Ne.

Préparation. — La méthode employée est la réduction, au four électrique, de l'oxyde de néodyme par le charbon.

Des agglomérés d'oxyde de néodyme et de charbon sont préparés en employant les proportions suivantes :

Oxyde de néodyme.....	250 ^g
Charbon.....	26 ^g

puis introduits dans un tube de charbon, fermé à une de

(¹) H. MOISSAN, *Préparation du carbure de néodyme et praséodyme* (*Comptes rendus*, t. CXXXI, 1900, p. 595).

ses extrémités, chauffé au four électrique avec un courant de 900 ampères et de 50 volts; la réduction dure 4 minutes.

Si la chauffe a été bien conduite et si le temps n'a pas été exagéré, le carbure de néodyme est une masse fondue qui se détache facilement du creuset

Carbure de praséodyme, C²Pr.

Préparation. — La préparation de ce carbure est identique à celle du carbure de néodyme. Les proportions d'oxyde et de charbon sont les suivantes :

Oxyde de praséodyme.....	250 ^g
Charbon pur.....	32 ^g

L'opération est conduite de la même façon et le produit que l'on retire est identique au carbure de néodyme.

Propriétés. — Le carbure de néodyme est un corps cristallisé en lamelles jaunes d'une couleur un peu plus foncée que celles du carbure d'aluminium; celui de praséodyme a une couleur identique; leurs densités sont très voisines : 5,15 pour le carbure de néodyme, 5,10 pour celui de praséodyme.

Nous citerons un certain nombre de leurs propriétés chimiques; les corps qui se forment sont en effet peu connus, et ils pourront être de quelque utilité pour l'histoire de terres rares.

Le fluor, sous l'influence d'une légère élévation de température, va donner des fluorures de ces métaux; ils sont peu volatils et insolubles dans l'eau : celui de néodyme est blanc verdâtre; celui de praséodyme est jaune de soufre.

Au rouge sombre, avec le chlore, ils donnent des chlorures anhydres, solubles dans l'eau. Le brome et l'iode réagissent également en donnant des bromures et iodures correspondants.

L'action de l'oxygène est complète, et cette fois encore elle sera employée pour le dosage de ces carbures. L'oxyde de néodyme ainsi formé est mauve ; celui de praséodyme, noir.

Le soufre et l'azote donnent, vers 1000° à 1200°, des réactions nettement positives mais incomplètes.

Le carbone se dissout facilement dans les carbures fondus et se sépare sous forme de graphite par le refroidissement.

Les acides concentrés ou étendus se comportent différemment ; ces derniers attaquent d'autant plus rapidement les carbures qu'ils contiennent une plus grande quantité d'eau.

Au contact de l'eau, le carbure de néodyme et celui de praséodyme se décomposent avec autant de rapidité que ceux de cérium, lanthane, etc., pour donner un mélange gazeux d'acétylène, d'éthylène ou de carbures éthyléniques et de formène, ou plutôt de carbures forméniques.

La composition du mélange gazeux pour 100^{vol} est la suivante :

Carbures de néodyme.

	I.	II.	III.	IV.
Acétylène	66,22	65,42	65,80	67,20
Carbures éthyléniques.	6,34	5,92	6,90	5,95
Carbures forméniques..	27,44	28,66	27,30	26,85

Carbures de praséodyme.

	I.	II.
Acétylène.....	67,50	68,31
Carbures éthyléniques....	3,50	3,57
Carbures forméniques....	30 »	28,12

Analyse. — Le carbure est attaqué par l'acide nitrique étendu ; s'il y a du graphite, il est isolé, filtré, taré et pesé.

La solution de nitrate est ou évaporée à sec et calcinée pour avoir l'oxyde ou est précipitée par l'oxalate d'ammoniaque.

L'oxalate séparé par filtration et calciné donne encore l'oxyde.

Quant au charbon, il est pesé sous forme d'acide carbonique en brûlant le carbure dans un courant d'oxygène; la combustion doit être très active pour qu'une partie du carbure n'échappe pas à l'oxydation.

CARBURE DE SAMARIUM, C²Sa.

La préparation de ce carbure a été faite, et ses propriétés ont été étudiées par M. H. Moissan (1).

Préparation. — Elle est identique à celle qui a été employée pour les carbures de cérium, lanthane, etc.

L'oxyde de samarium et le charbon sont mélangés en prenant :

Oxyde de samarium.....	200 ^g
Charbon de sucre.....	20 ^g

Le temps de chauffe au four électrique est de 4 minutes; le courant est de 900 ampères et de 45 volts.

Propriétés. — Le carbure de samarium a un éclat plus métallique que celui des carbures de néodyme et de praséodyme.

Au microscope, il est cristallisé et jaune; sa densité est de 5,86.

Il possède des propriétés chimiques identiques à celles des carbures de néodyme et de praséodyme; sa combustion dans l'oxygène s'effectue à 400° et donne un oxyde blanc jaunâtre.

Au contact de l'eau, il se décompose et les produits de

(1) H. MOISSAN, *Étude du carbure de samarium* (*Comptes rendus*, t. CXXXI, 1900, p. 924).

la décomposition le rapprochent beaucoup du carbure d'yttrium.

La composition du mélange gazeux est la suivante :

	I.	II.
Acétylène.....	70,1	71,2
Carbures éthyléniques.	7,6	8,1
Carbures forméniques..	22,3	20,7

Analyse. — La méthode qui a été employée est analogue à celle qui a été décrite pour les carbures de néodyme et de praséodyme.

Le carbure de samarium a pour formule $C^2 Sa$.

VI.

Carbure qui se décompose sous l'action de l'eau et donne un mélange de carbures d'hydrogène gazeux et une grande quantité de carbures d'hydrogène liquides.

CARBURE D'URANIUM, $C^3 Ur^2$.

L'étude des propriétés du carbure d'uranium est, parmi toutes celles de ces composés, une des plus curieuses et des plus passionnantes; le carbure d'uranium ne ment donc pas à la série des combinaisons uraniques qui ont été une source si féconde de travaux d'un intérêt et d'une portée considérables.

C'est M. Moissan ⁽¹⁾ qui indiqua sa préparation et en étudia les propriétés.

Préparation. — L'oxyde vert d'uranium est réduit par le charbon, au four électrique.

L'oxyde d'uranium $U^2 O^3$, fourni par l'industrie, contient, outre une petite quantité de fer, une notable pro-

⁽¹⁾ H. MOISSAN, *Étude du carbure d'uranium* (*Comptes rendus*, t. CXXII, 1896, p. 274).

portion d'oxyde alcalin et de l'acide phosphorique; une des meilleures méthodes de purification est celle de Peligot ⁽¹⁾, qui consiste à préparer le nitrate et à le purifier par cristallisation dans l'éther.

Le nitrate est ensuite transformé en oxyde; l'oxyde vert que l'on obtient par calcination prolongée est mélangé avec du charbon de sucre finement pulvérisé dans les proportions suivantes :

Oxyde vert d'uranium	500 ^g
Charbon de sucre.....	60 ^g

Ce mélange aggloméré est chauffé au four électrique avec un courant de 900 ampères et 50 volts pendant 8 ou 10 minutes.

La fin de l'opération est très nettement indiquée par la cessation d'étincelles qui s'étaient produites environ 5 minutes après le début de l'opération.

Propriétés. — Le carbure d'uranium est obtenu sous la forme d'une masse fondue dense, d'aspect métallique à cassure cristalline; suivant le temps de la chauffe, il contient ou ne contient pas de graphite.

Il est nettement cristallisé; sa densité à 18° est de 11,28; il raye le verre, le cristal de roche, mais ne raye pas le corindon.

Sous l'action d'un corps dur, il possède la même propriété que l'uranium métallique, il donne de brillantes étincelles.

Légèrement chauffé dans une atmosphère de fluor, il y brille d'un vif éclat; la formation du chlorure n'a lieu que vers 350°, celle du bromure vers 390°; l'iode l'attaque sans incandescence vers le rouge.

L'oxygène et les oxydants agissent très violemment sur le carbure d'uranium; l'oxygène donne lieu, vers 370°, à

⁽¹⁾ PELIGOT, *Recherches sur l'uranium* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. V, 1842, p. 7).

une incandescence qui se continue dans toute la masse, pour former de l'anhydride carbonique et de l'oxyde d'uranium noir; l'azotate de potassium et le chlorate de potassium fondus provoquent également une vive incandescence et formation d'uranate de potassium.

Le soufre et le sélénium donnent du sulfure et du séléniure d'uranium.

L'azote, vers 1100° , et l'ammoniaque au rouge donnent de l'azoture d'uranium. Comme pour tous ces carbures décomposables par l'eau, les acides concentrés agissent difficilement; il n'en est pas de même des acides étendus, grâce à la quantité d'eau qu'ils contiennent.

L'action de l'eau prend ici une grande importance : le carbure d'uranium mis en contact avec une certaine quantité d'eau, à la température ordinaire, ne tarde pas à se décomposer; il se forme lentement un gaz et un hydrate vert d'uranium, lorsque la décomposition s'effectue à l'abri du contact de l'air.

Le gaz dégagé soumis à l'analyse est un mélange d'acétylène, d'éthylène, de méthane et d'hydrogène dans les proportions suivantes pour 100^{vol} :

	I.	II.
Acétylène.....	0,17	0,72
Éthylène.....	6,77	5,16
Méthane	78,05	80,6
Hydrogène.....	15,01	13,52

Mais le total du carbone de ces différents composés est loin d'être égal au carbone du carbure. Il s'est formé des carbures liquides, saturés et non saturés, qui contiennent les $\frac{2}{3}$ du carbone combiné. C'est le seul composé qui possède, jusqu'à présent, cette propriété.

Pour les isoler, il suffit d'agiter avec de l'éther l'eau qui a servi à la décomposition du carbure d'uranium, puis de le distiller.

Si, au lieu de le décomposer par l'eau à la température ordinaire, on fait agir la vapeur d'eau, on obtient du gaz carbonique et de l'oxyde noir d'uranium.

Analyse. — Le carbure d'uranium peut contenir, suivant sa préparation, outre le carbone combiné et l'uranium, du carbone en excès, sous forme de graphite, de l'azote et même du calcium.

Dans ce dernier cas, on doit faire une recherche et un dosage spéciaux.

Pour obtenir les quantités de carbone total et de métal, deux méthodes sont employées :

1° Le carbure est brûlé dans un courant d'oxygène; on pèse l'anhydride carbonique obtenu d'une part, on a ainsi le carbone total; et, d'autre part, le résidu d'oxyde restant dans la nacelle donnera la quantité de métal;

2° Le carbure est traité par un courant de chlore sec et le résidu de charbon de la nacelle est ensuite brûlé dans un courant d'oxygène; le gaz carbonique est recueilli et pesé.

Quant au carbone non combiné (graphite), on le pèse sur filtre taré après destruction du carbone combiné, soit en traitant le carbone total par l'acide nitrique, soit en traitant le carbure par l'acide chlorhydrique étendu bouillant.

L'uranium est alors dosé en précipitant la liqueur chlorhydrique par l'ammoniaque.

Le carbure pur ne contenant ni azote ni calcium donne des chiffres qui démontrent que la formule de ce composé est C^3Ur^2 .

Nouvelle théorie de la formation des pétroles.

Parmi les nombreuses et curieuses réactions auxquelles donnent lieu les carbures métalliques, la plus curieuse est celle qui est due au contact de l'eau; c'est du reste celle-ci qui nous a servi de base pour étudier ces composés dans

l'ordre que nous avons adopté, mais les produits complexes de la décomposition du carbone d'uranium ont permis à M. H. Moissan d'indiquer une nouvelle théorie de la formation des pétroles.

Nous citerons ce qu'il dit à ce sujet :

« On sait que les théories relatives à la formation des pétroles sont les suivantes :

» 1^o Production par la décomposition de matières organiques, animales ou végétales ;

» 2^o Formation des pétroles par réaction purement chimique (théorie émise pour la première fois par M. Berthelot, en 1866⁽¹⁾, et qui a fait le sujet d'une intéressante publication de M. Mendeleef) ;

» 3^o Production de pétroles par suite de phénomènes volcaniques (hypothèse indiquée par de Humboldt dès 1804).

» Enfin, nous devons ajouter qu'en traitant par une solution d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique des fontes et des ferro-manganèses, Cloez⁽²⁾, en 1874, a obtenu des carbures d'hydrogène semblables à ceux que Pelouze et Cahours avaient retirés des pétroles de Pensylvanie.

» En partant de 4^{kg} de carbure d'uranium, qui ont été décomposés par l'eau froide, nous avons préparé, dans une seule expérience, plus de 100^g de carbures liquides.

» Le mélange ainsi obtenu est formé, en grande partie, de carbures éthyléniques et, en petite quantité, de carbures acétyléniques et de carbures saturés. Ces carbures prennent naissance en présence d'une forte proportion de méthane et d'hydrogène à la pression et à la température ordinaire, ce qui nous amène à penser que, quand la

(¹) M. BERTHELOT, *Sur l'origine des carbures et des combustibles minéraux* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4^e série, t. IX, 1866, p. 481).

(²) CLOEZ, *Étude des produits de l'action de l'acide carbonique sur la fonte et sur l'acier* (*Comptes rendus*, t. LXXVIII, 1874, p. 1565).

décomposition se fera à une température plus élevée, il ne se produira que des carbures saturés analogues aux pétroles.

» M. Berthelot, en effet, a établi que la fixation directe de l'hydrogène sur un carbure non saturé pouvait être produite par l'action seule de la chaleur.

» L'existence de ces nouveaux carbures métalliques, destructibles par l'eau, peut donc modifier les idées théoriques qui ont été données jusqu'ici pour expliquer la formation des pétroles.

» M. Berthelot, en effet, a établi que la fixation directe de l'hydrogène sur un carbure non saturé pouvait être produite par l'action seule de la chaleur.

» Vraisemblablement, il existe des pétroles d'origines différentes. A Autun, par exemple, les schistes bitumineux paraissent avoir été produits par la décomposition de matières organiques.

» Au contraire, dans la Limagne, l'asphalte imprègne toutes les fissures du calcaire d'eau douce aquitainien, qui est bien pauvre en fossiles. Cet asphalte est en relation directe avec les filons de pépérite (tufs basaltiques), par conséquent en relation évidente avec les éruptions volcaniques de la Limagne.

» Un sondage récent, fait à Riom, à 1200^m de profondeur, a produit l'écoulement de quelques litres de pétrole. La formation de ce carbure liquide pourrait, dans ce terrain, être attribuée à l'action de l'eau sur les carbures métalliques.

» Nous avons démontré, à propos du carbure de calcium, dans quelles conditions ce composé peut se brûler et donner de l'acide carbonique.

» Il est vraisemblable que, dans les premières périodes géologiques de la terre, la presque totalité du carbone se trouvait sous forme de carbures métalliques. Lorsque l'eau est intervenue dans les réactions, les carbures métal-

liques ont donné des carbures d'hydrogène, et ces derniers, par oxydation, de l'acide carbonique.

» On pourrait peut-être trouver un exemple de cette réaction dans les environs de Saint-Nectaire. Les granits, qui forment en cet endroit la bordure du bassin tertiaire, laissent échapper, d'une façon continue et en grande quantité, du gaz acide carbonique.

» Nous estimons aussi que certains phénomènes volcaniques pourraient être attribués à l'action de l'eau sur des carbures métalliques facilement décomposables.

» Tous les géologues savent que la dernière manifestation d'un centre volcanique consiste dans des émanations carburées très variées, allant de l'asphalte et du pétrole au terme ultime de toute oxydation : à l'acide carbonique.

» Un mouvement du sol, mettant en présence l'eau et les carbures métalliques, peut produire un dégagement violent de masses gazeuses. En même temps que la température s'élève, les phénomènes de polymérisation des carbures interviennent pour fournir toute une série de produits complexes.

» Les composés hydrogénés du carbone peuvent donc se produire tout d'abord. Les phénomènes d'oxydation apparaissent ensuite et viennent compliquer les réactions. En certains endroits, une fissure volcanique peut agir comme une puissante cheminée d'appel. On sait que la nature des gaz recueillis dans les fumerolles varie suivant que l'appareil volcanique est immergé dans l'océan ou baigné par l'air atmosphérique. A Santorin, par exemple, M. Fouqué a recueilli de l'hydrogène libre dans les bouches volcaniques immergées, tandis qu'il n'a rencontré que de la vapeur d'eau dans les fissures aériennes.

(¹) La différence entre la densité moyenne de la terre et celle de la couche superficielle semble indiquer l'existence d'une masse centrale riche en métal.

» L'existence de ces carbures métalliques, si faciles à préparer aux hautes températures et qui, vraisemblablement, doivent se rencontrer dans les masses profondes du globe (1), permettrait donc d'expliquer, dans quelques cas, la formation des carbures d'hydrogène gazeux, liquides ou solides, et pourrait être la cause de certaines éruptions volcaniques. »

VII.

Carbures qui, sous l'action de l'eau, ne donnent lieu à aucun dégagement gazeux.

Sont classés sous cette dénomination les carbures métalliques qui ne sont pas décomposés par l'eau; ils comprennent les carbures de fer, de chrome, de molybdène, de tungstène; ceux de vanadium, de zirconium, de titane.

CARBURE DE FER, CFe^3 .

Les chimistes, les ingénieurs, et en général tous ceux qui s'intéressaient à la sidérurgie, ont de tout temps cherché à connaître la constitution des fontes et des aciers au carbone.

Sans vouloir entrer dans une étude détaillée de ces composés, étude que nous n'avons pas à faire ici, il est cependant intéressant d'examiner rapidement quel rôle y joue le carbone.

Depuis ces dix dernières années, grâce à la métallographie dont MM. Sony et Osmond sont les initiateurs, et grâce aux nombreuses recherches de tout ordre, chimique et physique, l'étude de la constitution des fontes et aciers a fait de rapides et immenses progrès.

Il nous est impossible de citer tous les auteurs, d'indiquer tous les Mémoires.

Les recherches furent poursuivies simultanément dans

tous les pays : en France, en Angleterre, en Allemagne, dans les Pays-Bas, aux États-Unis, en Russie, etc.

Ce sont Sir F. Abel et Deering ⁽¹⁾, Muller ⁽²⁾, Osmond et Werth ⁽³⁾, Arnold et Read ⁽⁴⁾; Mylius, Færster et Schœne ⁽⁵⁾, Campbell ⁽⁶⁾, Juptner ⁽⁷⁾ qui joignent leurs efforts et isolent finalement de l'acier recuit ou fondu un carbure de fer cristallisé et nettement défini de formule Fe^3C .

Actuellement on peut dire que le carbone se trouve dans les fers et les aciers sous quatre états différents :

1° *Le graphite ou carbone libre cristallisé.* — Il est inattaquable par les acides même concentrés.

2° *Le carbone graphitique ou de recuit.* — D'apparence amorphe et également inattaquable par les acides.

3° *Le carbone du carbure de fer.* — Il est sous forme de combinaison définie; il est insoluble (le carbone) dans les acides dilués et froids, mais il est attaqué par les acides concentrés.

La combinaison définie sous laquelle il existe est CFe^3 .

4° *Le carbone de trempe*, qui paraît être à l'état de *dissolution solide* dans le fer.

Cette dissolution est attaquée par les acides étendus et froids.

Les procédés micrographiques ont permis d'aller plus avant dans la constitution de ces corps et l'on distingue

(1) F. ABEL et W.-H. DEERING, *État du carbone dans l'acier* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. XXX, 1883, p. 499).

(2) MULLER, *Stahl und Eisen*, 1888, p. 291.

(3) OSMOND et WERTH, *Théorie cellulaire des propriétés de l'acier* (*Annales des Mines*, 8^e série, t. VIII, 1885, p. 5).

(4) ARNOLD et A.-A. READI, *Sur l'état de combinaison du carbone et du fer dans l'acier* (*Chem. soc.*, t. LXV, p. 788 et suiv.).

(5) MYLIUS, FÆRSTER et SCHØNE, *Sur le carbure de fer de l'acier recuit* (*Berichte der deut. Chem. Gesell.*, t. XXIX, 1897, p. 2991).

(6) CAMPBELL, *Préparation du carbure de fer pur* (*Ann. Chem. Journ.*, t. XVIII, 1896, p. 836).

(7) JUPTNER, *Chem. und Chem. Tech. Sammlung*, t. I, 1896, p. 453.

aujourd'hui un certain nombre de constituants des aciers au carbone sous les dénominations suivantes :

1° *La ferrite* ou fer malléable à peu près pur ;

2° *La sorbite*, sorte de fer faiblement carboné qui n'est pas encore bien défini mais qui est attaqué par les acides dilués et froids ;

3° *La perlite*, d'un aspect nacré ou moiré, composée de lames alternantes de ferrite, ou de sorbite, et de carbure de fer Fe^3C .

4° *La cémentite* ou carbure de fer CFe^3 , qui se présente en lamelles.

5° Enfin trois autres constituants formant la partie principale des aciers trempés : ce sont la *martensite*, la *troostite*, l'*austenite*.

Ces composés ne sont pas très bien définis au point de vue chimique. Ils contiennent du carbone attaqué par l'acide chlorhydrique ou sulfurique pour donner des carbures d'hydrogène gazeux. L'acide azotique froid, d'une densité de 1,20, sépare ce carbone sous forme d'une poudre noire qui se dissout assez rapidement dans ce liquide en le colorant en brun.

Les indications fournies par le microscope ont été confirmées tout au moins pour la cémentite, qui a été isolée des autres constituants par MM. Abel, Weyl, Muller, etc. au moyen de procédés chimiques (1).

La préparation de ce carbure de fer, par M. Moissan (2), au four électrique, a permis d'en étudier, d'une manière plus complète, les propriétés et de jeter un jour nouveau sur le rôle que sa présence peut jouer dans les fontes et les aciers.

Préparation. — On sait que la solubilité du carbone dans le fer augmente avec la température ; de plus, la flui-

(1) AD. CARNOT, *Quatrième Congrès de Chimie appliquée*, t. I, p. 418.

(2) H. MOISSAN, *Préparation du carbure de fer par union directe du métal et du carbone* (*Comptes rendus*, t. CXXIV, 1897, p. 716).

dité devient de moins en moins grande au fur et à mesure que la température s'élève ; le fer carburé est très visqueux vers le point de fusion du titane (¹), il reprend sa fluidité aussitôt que la température s'abaisse.

Quand on chauffe au four électrique du fer pur auquel on ajoute du charbon, les phénomènes indiqués ci-dessus se produisent, puis, si on laisse refroidir, on constate que la masse métallique ne contient pas plus de 1 pour 100 de carbone combiné ; il y a en outre formation de nombreux cristaux de graphite.

M. Moissan, dans sa remarquable reproduction du diamant, avait remarqué qu'après refroidissement brusque de la masse de fer dans l'eau, cette masse présentait un aspect souvent très cristallin. Il a donc pensé que le carbure de fer devait exister dans cette fonte riche en carbone en notable proportion, et serait susceptible de pouvoir être isolé. Ce carbure, qui paraît stable à très haute température, semble se dissocier pendant le refroidissement.

Un abaissement brusque de température permettra donc d'augmenter sa proportion dans les fers carburés. Ce fait est bien connu d'ailleurs dans la production des fontes blanches.

Il fallait donc éviter la saturation complète du fer et la séparation du carbone sous forme de graphite. M. Moissan a donc indiqué le procédé suivant :

Du fer pur est chauffé au four électrique, avec du charbon de sucre, pendant 8 minutes avec un courant de 1200 ampères sous 60 volts ; le creuset rapidement retiré de la cavité du four est brusquement trempé dans un récipient rempli d'eau froide. Deux cas peuvent se présenter : ou la partie extérieure solidifiée a été suffisamment résistante pour comprimer la partie centrale liquide qui tend à augmenter de volume et, dans ce cas, il se formera du

(¹) H. MOISSAN, *loc. cit.*

diamant et du carbure de fer, ou la partie extérieure n'a pu résister à la pression intérieure; des fissures se sont produites; le carbone n'a pu cristalliser, mais il s'est encore formé du carbure de fer.

Dans l'un ou l'autre cas la masse brisée laisse voir très nettement des cristaux.

Trois moyens sont employés pour les séparer de la masse :

1° Les culots fondus sont suspendus dans une dissolution aqueuse d'acide chlorhydrique à 7 pour 100 et sont reliés chacun au pôle positif de deux éléments Bunsen; dans cette même solution plonge également une lame de charbon qui est reliée au pôle négatif de ces deux éléments.

Au bout de 24 heures, on trouve au fond du récipient un dépôt à aspect cristallin qui est recueilli de même que la partie spongieuse qui recouvre les culots; ce produit isolé est un mélange assez complexe contenant tout le carbure de fer.

2° Les masses métalliques sont concassées et les fragments sont maintenus au moyen de tubes effilés pendant plusieurs semaines à la température ordinaire au milieu d'une dissolution d'acide sulfurique, chlorhydrique ou acétique très étendu, en évitant l'accès de l'air.

3° Ce procédé ne peut servir que lorsqu'on prépare une très petite quantité de carbure de fer. Le fer, qui a dissous le carbure, est mis en solution par les acides moins étendus que ceux employés précédemment; l'opération se fait à chaud. Le fer métallique est en effet beaucoup plus attaqué que le carbure.

Mais, quel que soit le procédé dont on s'est servi pour isoler le carbure, il est nécessaire de le purifier.

Le carbure n'étant pas attaqué à froid par l'acide azotique fumant, le carbone amorphe et les autres impuretés sont détruits en traitant le carbure par cet acide aussi exempt d'eau que possible.

L'opération dure 2 heures environ et on l'accélère en chauffant vers 35° à 40°. On verse alors le tout dans un grand excès d'eau, puis, après lavage à l'eau, à l'alcool, puis à l'éther, on sèche le carbure vers 100° dans un courant de gaz carbonique.

Le carbure de fer est également séparé des impuretés qui l'accompagnent, en employant les oxydants usités pour la destruction du carbone amorphe : l'acide azotique fumant additionné d'une petite quantité de chlorate de potassium en poudre ; ou l'acide chromique à 10 pour 100 à l'ébullition.

Propriétés. — Le carbure de fer est en cristaux semblables à ceux de celui qui est retiré de l'acier, ils sont plus volumineux ; leur densité est de 7,07. Quoique très brillants, ils sont facilement oxydables au contact de l'air ; aussi, quand on le prépare, doit-il être séché dans le vide ou dans le gaz carbonique vers 100°, mais il est nécessaire de ne le mettre au contact de l'air que lorsqu'il est complètement refroidi.

Chauffé dans l'oxygène il y brûle de même que dans l'air, mais il faut qu'il soit en poudre très fine.

Le chlore et le brome s'y combinent vers 100° avec incandescence ; la vapeur d'iode n'a d'action qu'à la température du rouge.

L'acide chlorhydrique gazeux donne vers 600° du chlorure ferreux et de l'hydrogène qui contient une petite quantité d'hydrocarbures.

Chauffé en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique étendu ou concentré, le carbure de fer est décomposé avec formation d'un mélange d'hydrogène et de méthane ; la quantité de méthane augmente avec la concentration de l'acide.

Les acides étendus ont, à froid, une action moins rapide sur le carbure que sur le fer métallique, mais vers 100° elle paraît être la même.

L'acide azotique monohydraté ne l'attaque pas, mais la moindre trace d'eau suffit pour qu'immédiatement cet acide le décompose.

L'action de l'eau était particulièrement intéressante à étudier; chauffé en tube scellé à 150° avec de l'eau pure ou chargée de chlorure de sodium il n'a donné lieu à aucune décomposition. Il répond bien à la formule Fe^3C ainsi que le montrent les analyses (1).

CARBURES DE CHROME.

Il existe deux carbures de chrome correspondant aux formules C^2Cr^3 et CCr^3 ; tous deux ont été préparés et étudiés par M. Moissan (2).

CARBURE DE CHROME, C^2Cr^3 . — *Préparation.* — L'oxyde de chrome réduit par le charbon au four électrique donne du chrome métallique qui, comme le fer, se carbure pour donner des fontes plus ou moins riches en carbone et, si l'on chauffe du chrome métallique avec un excès de charbon pendant une quinzaine de minutes, toujours au four électrique, avec un courant de 350 ampères et 50 volts, au lieu d'obtenir une fonte à aspect métallique et possédant les propriétés d'un métal, il se forme une masse fondue friable, remplie de cristaux de carbure.

Le carbure est isolé en traitant le tout par l'acide chlorhydrique concentré et chaud; le métal s'y dissout assez facilement, le carbure reste inattaqué.

Propriétés physiques. — Le carbure de chrome C^2Cr^3 est composé de lamelles très brillantes d'un aspect gras; il a une densité de 6,47; il raie le quartz et même la topaze, mais n'a pas d'action sur le corindon.

Il est inattaquable par les acides concentrés: chlorhy-

(1) H. MOISSAN, *loc. cit.*

(2) H. MOISSAN, *Nouvelles recherches sur le chrome (Comptes rendus, t. CXIX, 1894, p. 185).*

drique, sulfurique, azotique et même par l'eau régale; il se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique étendu.

Il est indécomposable par l'eau à la température ordinaire ou à 100° ; la potasse fondante n'a même qu'une action assez faible sur lui; cependant le nitrate de potassium fondu le décompose avec facilité.

Cette réaction donne lieu à une très belle expérience : un petit morceau de ce carbure placé à la surface d'un bain de nitrate fondu y brûle avec une vive clarté et possède des mouvements de translation et de giration semblables à ceux que possède le potassium sur l'eau.

C'est le type de carbure stable à haute température.

CARBURE DE CHROME, CCr^4 . — *Préparation.* — Le chrome métallique pur placé dans une brasque de charbon et chauffé à un violent feu de forge se cimente, et il se forme sur quelques points du métal de belles aiguilles mordorées qui sont du carbure CCr^4 .

Ce composé se produit également dans la préparation de la fonte de chrome au moyen du four électrique; il tapisse alors les géodes qui se forment parfois dans cette préparation.

Propriétés. — Ce carbure se présente sous la forme de belles aiguilles brillantes à reflets mordorés; sa densité est légèrement supérieure à celle du carbure C^2Cr^3 , elle est de 6,75.

Il est plus dur que le chrome métallique mais notablement moins que le carbure C^2Cr^3 ; il raie facilement le verre, mais difficilement le quartz.

CARBURE DE MOLYBDÈNE, CMo^2 .

Préparation. — Ce carbure a été préparé par M. Moissan ⁽¹⁾. Le bioxyde de molybdène MoO^2 , réduit

⁽¹⁾ H. MOISSAN, *Préparation du molybdène pur fondu* (*Comptes rendus*, t. CXX, 1895, p. 1320).

par le charbon au moyen du four électrique, donne, quand on prend les quantités théoriques indiquées par l'équation



du métal carburé : de la fonte de molybdène; cette fonte possède vis-à-vis du carbone la même propriété que celle du fer; sous l'influence de la température la solubilité du carbone augmente, pour le laisser déposer, en partie, par refroidissement sous forme de graphite. Pour obtenir le carbure défini les meilleures proportions à prendre sont les suivantes :

Bioxyde de molybdène	250 ^g
Charbon de sucre.....	50 ^g

Ce mélange est chauffé de 8 à 10 minutes au four électrique avec un courant de 800 ampères sous 50 volts. La masse fondue constitue le carbure de molybdène Mo^2C .

Propriétés. — Cette masse a une cassure cristalline d'un blanc brillant; elle se clive avec facilité. Sous le choc il se sépare des cristaux très nets. Sa densité est de 8,9.

Le fluor réagit sous l'influence d'une faible élévation de température pour donner un fluorure volatil; le chlore et le brome n'ont d'action qu'au rouge.

L'oxygène donne vers le rouge de l'acide molybdique; le soufre vers 500° ne donne pas de combinaison mais l'hydrogène sulfuré à 1200° donne un sulfure.

Les alcalis en fusion et les oxydants fondus : le chlorate de potassium et l'azotate de potassium l'attaquent avec énergie.

L'analyse lui indique comme formule CMo^2 .

CARBURES DE TUNGSTÈNE.

On connaît deux carbures de tungstène : CTu^2 et CTu .

Le premier a été isolé et étudié par M. H. Moissan (1) et le second par M. P. Williams (2).

CARBURE DE TUNGSTÈNE, CTu^2 . — *Préparation.* — L'acide tungstique est réduit par le charbon, mais pour que la réduction soit complète il faut une très haute température; dans ces conditions le métal se combine au carbone pour donner une fonte (3). Comme pour le fer et le molybdène la dissolution du carbone dans le métal augmente avec la température. Le carbure de tungstène CTu^2 se prépare donc en chauffant au four électrique un mélange d'acide tungstique et de charbon employé en léger excès. Le courant employé est de 900 ampères sous 50 volts.

Propriétés. — Ce carbure est une masse fondue d'un gris de fer; il est très dur; il raie facilement le corindon; sa densité est de 16,06.

Parmi ses propriétés chimiques, les plus importantes sont les suivantes : il prend feu dans le fluor à la température ordinaire; le chlore donne au rouge sombre l'hexachlorure de tungstène et il brûle facilement dans l'oxygène vers 500° en formant de l'acide carbonique et en laissant un résidu d'acide tungstique.

Les acides ont peu d'action sur lui; les oxydants tels que le chlorate de potassium, ou l'azotate de potassium, ou le mélange carbonate et azotate de potassium le dissolvent avec incandescence en donnant du tungstate alcalin.

CARBURE DE TUNGSTÈNE, CTu . — Ce composé se forme toujours quand la réduction de l'acide tungstique par le charbon s'effectue en présence du fer. C'est le carbure

(1) H. MOISSAN, *Recherches sur le tungstène* (*Comptes rendus*, t. CXXIII, 1896, p. 13).

(2) P. WILLIAMS, *Sur la préparation et les propriétés d'un nouveau carbure de tungstène*, 1898 (*Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 1722).

(3) RICHE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XL, 1857, p. 5.

stable à la température d'ébullition du fer ou de l'alliage fer-tungstène, dans lequel ce dernier métal entre en petite proportion, tandis que le carbure précédent est le composé stable à la température de fusion ou peut-être d'ébullition du carbure lui-même.

Préparation. — Il se prépare par deux méthodes différentes.

1° Le mélange aussi intime que possible d'anhydride tungstique, de coke de pétrole et de fer, pris dans les proportions suivantes :

Anhydride tungstique	120 ^g
Coke de pétrole.....	20
Fer.....	150

est chauffé au rouge blanc au moyen d'un violent feu de forge pendant 1 heure.

Après refroidissement, le culot métallique renferme le carbure de tungstène CTu mélangé à du fer et à des carbures doubles.

Le fer est éliminé par des attaques successives à l'acide chlorhydrique dilué; il ne reste plus qu'un mélange de carbures doubles et de carbure de tungstène. Les carbures doubles sont magnétiques, le carbure TuC qui ne l'est pas est séparé par ce moyen. Le produit ainsi obtenu est alors soumis à l'action du chlore qui n'attaque pas le carbure et finalement le résidu, qui est composé de carbone (graphite) et de carbure de tungstène, est purifié par l'iodure de méthylène qui sépare toutes les impuretés plus légères que 3, 4.

2° La deuxième méthode consiste à traiter le même mélange (anhydride tungstique, charbon et fer) au four électrique avec un courant de 900 ampères et 45 volts. Au bout de 5 à 6 minutes le creuset est rapidement retiré et brusquement plongé dans un grand récipient rempli d'eau froide; quand la masse fondue s'est lentement refroidie,

le rendement en carbure de tungstène est moins bon, mais les cristaux sont beaucoup plus nets.

Propriétés. — Le carbure de tungstène CTu est une poudre gris de fer formée de cubes à l'éclat métallique; il est très dur et raie le quartz. Sa densité est plus faible que celle du carbure CTu²; elle est de 15,7 à 18°.

Sous l'action de la chaleur il se décompose en CTu² et C.

Ses propriétés chimiques sont semblables à celles du carbure CTu². Il s'en différencie cependant d'une façon remarquable par l'action du chlore, du brome et de l'iode; alors que ces corps simples donnent des composés correspondants avec le carbure CTu², ils n'attaquent pas le carbure CTu. Celle du chlore est la plus nette: tandis que le carbure CTu² donne très facilement au rouge l'hexachlorure, le carbure CTu ne subit aucune action à une température bien au-dessus de celle du rouge.

Carbures de vanadium, de zirconium, de titane.

Les oxydes de ces corps simples: vanadium, zirconium, titane, se réduisent par le charbon pour donner des composés carburés dont la teneur en carbone augmente avec la température.

Quand la saturation est complète, ces composés abandonnent, par le refroidissement, du graphite et laissent un carbure défini fondu qui lui aussi cristallise en revenant à la température ambiante.

CARBURE DE VANADIUM, CVa.

Le carbure de vanadium a été préparé et étudié par M. Moissan (1).

Préparation. — Il s'obtient par la réduction de l'anhydride vanadique par le charbon au four électrique. Le

(1) H. MOISSAN, *Étude de la fonte et du carbure de vanadium* (*Comptes rendus*, t. CXXII, 1896, p. 1297).

mélange est chauffé pendant 9 à 10 minutes avec un courant de 900 ampères et de 50 volts.

Propriétés. — C'est un corps cristallisé, friable et volatil au four électrique; il est très dur et raie le quartz avec facilité. Sa densité est de 5,36.

Il donne, vers 500°, avec le chlore un chlorure liquide très volatil; il se combine facilement à l'oxygène au rouge sombre en donnant une très vive incandescence.

Sous l'action de l'azote ou du gaz ammoniac, il donne un azoture.

Les acides chlorhydrique ou sulfurique ne l'attaquent pas; mais l'acide azotique, même à froid, l'oxyde facilement.

Les oxydants, nitrate ou chlorate de potassium, le décomposent au rouge sombre.

CARBURES DE ZIRCONIUM.

Il existe deux combinaisons du zirconium avec le carbone :



La première, préparée et étudiée par MM. H. Moissan et Lengfeld ⁽¹⁾, s'obtient par réduction de la zircone par le charbon; la deuxième a été obtenue par M. Troost ⁽²⁾.

CARBURE DE ZIRCONIUM, CZr. — L'oxyde de zirconium ou zircone est réduit par le charbon au four électrique, et le zirconium qui se forme peut se combiner au carbone; la teneur en carbone de ce composé s'élève avec la température.

Préparation. — Pour avoir le carbure CZr, il suffit de mélanger intimement de la zircone et du charbon en

⁽¹⁾ H. MOISSAN et LENGFELD, *Nouveau carbure de zirconium* (*Comptes rendus*, t. CXXII, 1896, p. 651).

⁽²⁾ L. TROOST, *Sur la préparation du zirconium et du thorium* (*Comptes rendus*, t. CXVI, 1893, p. 1227).

employant le moyen qui a été indiqué à propos des carbures de terres rares. Ces cylindres comprimés sont placés dans un tube de charbon fermé à une de ses extrémités et chauffés au four électrique pendant 10 minutes avec un courant de 1000 ampères et 50 volts. La formation et la fusion de ce carbure sont très difficiles et ne se font qu'en employant des courants de très grande intensité.

L'affinité du zirconium pour l'azote est très grande et la décomposition de l'azoture et sa transformation en carbure ne peuvent s'effectuer qu'à la très haute température des courants aussi intenses que ceux dont il vient d'être question.

Le carbure de zirconium CZr est le carbure stable à cette température; l'oxyde de zircone, mélangé dans des proportions variables avec le charbon, ne donne que ce composé, avec une volatilisation de zircone en plus ou moins grande quantité.

Propriétés. — Le carbure de zirconium fondu a un aspect métallique de couleur grise; il est très dur, rayant le verre et le quartz très facilement, mais est sans action sur le rubis.

Il ne se délite pas à l'air à la température ordinaire, ni vers 100°.

Le fluor, le chlore, le brome et l'iode donnent des composés correspondants, à des températures d'autant plus élevées que l'on va du fluor à l'iode; le fluor se combine à la température ordinaire, le chlore à 250°, le brome vers 300° et l'iode vers 400°. Sa combustion dans l'oxygène s'effectue avec un vif éclat vers le rouge sombre.

Les acides agissent différemment suivant leur composition; l'acide chlorhydrique étendu ou concentré, froid ou chaud, ne donne lieu à aucune combinaison; il n'en est pas de même avec l'azotique qui, étendu, l'attaque peu, mais qui réagit violemment s'il est concentré; l'acide sulfurique et l'eau régale le décomposent lentement à la

température ordinaire et beaucoup plus vivement à chaud.

L'eau n'a aucune action sur le carbure de zirconium et cette propriété l'éloigne nettement du thorium dont le carbure est si facilement décomposé.

Les alcalis en fusion et les oxydants fondus : chlorate de potassium, azotate de potassium, l'attaquent avec énergie.

Analyse. — Sa composition est déterminée de la manière suivante :

Le zirconium y est dosé en dissolvant le carbure dans un mélange oxydant ; la masse alcaline fondue est dissoute dans l'eau puis acidulée ; par précipitation par l'ammoniaque, il se précipite de la zircone qui est filtrée, calcinée et pesée.

Ou bien le carbure est brûlé dans un courant d'oxygène et le résidu restant, formé de zircone, est pesé.

Quant au carbone, on l'obtient comme résidu par l'action du chlore sur le carbure ; de son poids, on retranche celui du graphite que l'on obtient comme partie insoluble dans l'acide azotique.

L'analyse lui assigne comme formule CZr.

CARBURE DE ZIRCONIUM, C^2Zr . — Ce carbure est obtenu comme le précédent par la réduction de la zircone par le charbon. Le mélange intime est placé dans des nacelles de charbon introduites dans un appareil clos traversé par un courant lent de gaz carbonique pour éviter l'accès de l'air ; cet appareil est soumis à la température d'un arc électrique fourni par un courant de 30 à 35 ampères et 70 volts et placé au milieu même de l'arc.

Propriétés. — Ce carbure se présente sous la forme de petites masses fondues gris d'acier, il est très dur et raie profondément le verre. Il résiste à l'action des différents réactifs ; il n'est pas attaqué par les acides, sauf par l'acide fluorhydrique même très étendu.

CARBURE DE TITANE, C Ti.

On ne connaissait pas de combinaisons binaires du carbone et du titane, seul un composé contenant du carbone, de l'azote et du titane : un carboazoture, avait été retiré des résidus des hauts fourneaux par plusieurs savants ; il fut ensuite préparé par Wöhler et Deville ⁽¹⁾, puis par A. Joly ⁽²⁾.

M. Moissan ⁽³⁾, à la suite d'une longue étude sur la réduction de l'acide titanique par le charbon au four électrique, indiqua la préparation du carbure de titane et en étudia les propriétés.

Préparation. — La préparation de ce carbure est basée sur la réduction de l'oxyde de titane TiO_2 par le charbon au moyen du four électrique. Quand un semblable mélange est chauffé pendant 8 à 10 minutes dans un four alimenté par un courant de 100 ampères et 50 volts, il ne forme pas de carbure mais un bel oxyde bleu cristallisé de titane.

Le mélange, fait dans les mêmes proportions, chauffé pendant le même temps dans un four dont l'arc est fourni par un courant de 350 ampères et de 70 volts, donne le composé stable à cette température : l'azoture de titane ; composé déjà connu et répondant à la formule Ti^2Az^2 (Friedel-Guérin).

Il faut, pour décomposer cet azoture par le charbon de manière à former le carbure, une plus haute élévation de température ; il est nécessaire d'employer un courant de 1200 ampères environ sous 70 volts.

(1) WÖHLER et DEVILLE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. LII, p. 92.

(2) A. JOLY, *Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 1095.

(3) H. MOISSAN, *Préparations et propriétés du titane* (*Comptes rendus*, t. CXX, 1895, p. 290).

Le carbure se prépare donc en faisant un mélange de

Anhydride titanique.....	160 parties
Charbon de terre.....	70 »

Ce mélange intime placé dans une nacelle est chauffé dans un four à tube pendant 10 minutes avec un courant d'une intensité d'au moins 1000 ampères et de 70 volts. Le culot fondu qui est obtenu constitue le carbure de titane qui souvent a abandonné sous forme de graphite l'excès de carbone qu'il contenait.

Propriétés. — Ce carbure fondu constitue des culots à cassure cristalline.

Sa densité est de 4,25.

Il se différencie du titane en ce qu'il n'est pas attaqué par l'acide, alors que ce corps simple s'y dissout lentement.

Il brûle dans le chlore, dans le brome et dans l'iode.

Dans l'oxygène la combustion se fait avec une belle incandescence.

L'acide nitrique étendu ou concentré, froid ou chaud, l'attaque facilement; mais l'acide titanique formé sert de couche protectrice et retarde la réaction.

Son dissolvant par excellence est l'eau régale fluorhydrique; l'attaque s'effectue aussi rapidement que celle du silicium. L'eau n'a aucune action, ni à froid ni à chaud.

L'étude du carbure de titane est particulièrement intéressante puisqu'elle a permis à M. Moissan ⁽¹⁾ de montrer d'une façon indiscutable, et par une méthode chimique, que la température de l'arc est fonction des constantes du courant; depuis, M. Blondel ⁽²⁾ et différents savants sont arrivés, par des méthodes différentes, à la même conclusion.

De l'ensemble de ces propriétés il est facile de voir que

(1) H. MOISSAN, *loc. cit.*

(2) BLONDEL, *Comptes rendus*, t. CXXIV, 19 juillet 1897.

ces carbures, vanadium, zirconium, titane, sont différents de ceux qui ont été étudiés et que leur corps simple, surtout le titane, prend l'allure d'un métalloïde et qu'il se rapproche nettement du silicium.

En suivant cet ordre nous devrions logiquement étudier la combinaison du carbone avec le silicium : le carbure de silicium ; nous croyons cependant que sa place n'est pas ici ; aussi nous ne nous en occuperons pas.

VIII.

Carbures métalliques doubles.

La sagacité, l'habileté et la patience des chimistes qui avaient été mises à contribution afin de connaître la composition des fontes et aciers au carbone, durent s'employer à nouveau dans l'étude des aciers au chrome, au manganèse, au tungstène, au molybdène. Il a paru important de rechercher sous quelle forme les combinaisons de ces métaux pouvaient faire partie constituante de pareils aciers.

Cette étude a été faite par quelques savants qui ont employé deux méthodes bien différentes : les uns, par analyse, ont pu isoler un grand nombre de carbures doubles de produits industriels ; d'autres les ont obtenus directement de synthèse.

M. P. Williams est le premier qui se soit servi de la voie synthétique ; il indiqua les méthodes de préparation et les propriétés d'un certain nombre de carbures métalliques doubles.

Les plus nombreux sont ceux qui sont formés par la combinaison du carbure de fer avec le ou les carbures de chrome, de manganèse, de molybdène, de tungstène.

CARBURES DOUBLES DE FER ET DE CHROME.

1° $3\text{Fe}^3\text{C}$, Cr^3C^2 . — Ce carbure a été isolé par M. A. Carnot et Goutal ⁽¹⁾, des aciers chromés; il est retiré du résidu obtenu en traitant ces aciers par les acides étendus.

2° $3\text{Fe}^3\text{C}$, $2\text{Cr}^3\text{C}^2$. — Ce carbure double, qui entre dans la série des carbures doubles isolés par MM. Carnot et Goutal, a été préparé et étudié par M. P. Williams ⁽²⁾; il l'a obtenu en chauffant pendant 5 minutes au four électrique avec un courant de 900 ampères et 45 volts un mélange de :

Sesquioxyde de chrome.....	200
Fer.....	200
Coke de pétrole.....	70

La masse fondue que l'on retire a un aspect cristallin, elle est attaquée par l'eau régale au bain-marie pendant 2 ou 3 heures. Quand les cristaux s'en sont détachés et qu'elle est réduite à l'état de précipité, elle est de nouveau mise en contact avec de l'eau régale pendant quelque temps, puis lavée; les cristaux de carbure double sont séparés du graphite par différence de densité, en traitant par le bromoforme.

Ce carbure est formé d'aiguilles fines et cassantes d'une couleur rappelant celle du nickel; il est très dur, il raie le verre mais pas le quartz; sa densité est de 7,22 à + 19° et n'est pas magnétique.

3° $3\text{Fe}^3\text{C}$, $3\text{Cr}^3\text{C}^2$. — Ce composé a été retiré par MM. Carnot et Goutal, de ferrochromes industriels d'une

(1) A. CARNOT et GOUTAL, *Recherches sur l'état où se trouvent le Si et le Cr dans les produits sidérurgiques* (Comptes rendus, t. CXXVI, 1898, p. 1240).

(2) P. WILLIAMS, *Sur la préparation et les propriétés des carbures de fer et de chrome et de fer et de molybdène* (Comptes rendus, t. CXXVII, 1898, p. 483).

teneur de 60 pour 100 de Cr environ, 30 pour 100 de fer et 10 pour 100 de carbone.

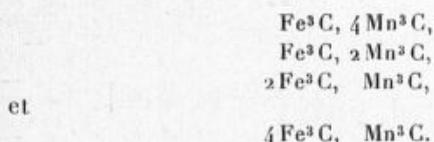
Ces ferrochromes sont traités par l'acide chlorhydrique pur pendant 2 jours à 60°, le résidu insoluble étant purifié en se basant sur la différence de densité des produits qui en font partie au moyen de la liqueur lourde de borotungstate de cadmium, et finalement traités par le bisulfate. Ce carbone avait déjà été isolé par Behrens et Van Linge (1).

CARBURES DOUBLES DE FER ET DE MANGANÈSE.

Ces carbures ont été isolés des ferromanganèses par MM. Carnot et Goutal; mais cette recherche présente de très grandes difficultés à cause des propriétés très voisines que possèdent les différentes combinaisons de carbure de fer et de carbure de manganèse qui existent à la fois dans ces ferromanganèses.

Mais, quelle que soit cette proportion, il est à prévoir qu'il n'existe pas de carbure de manganèse Mn^3C libre; en effet, les alliages riches en manganèse décomposent l'eau et donnent des carbures d'hydrogène gazeux et liquides mélangés d'hydrogène. Or, M. Moissan a démontré que ce même carbure ne donnait sous l'influence de ce réactif qu'un mélange à volumes égaux de méthane et d'hydrogène.

Les ferromanganèses d'une teneur variable en manganèse sont attaqués par des réactifs appropriés; MM. Carnot et Goutal ont pu isoler 3 carbures doubles bien définis:



(1) BEHRENS et VAN LINGE, *Sur l'acier cimenté, le ferrochrome, le ferrotungstène, l'acier chromé* (Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, t. XIII, p. 155 et suiv.).

1° Fe^3C , $4\text{Mn}^3\text{C}$. — Les alliages contenant de 74 à 85 pour 100 de manganèse sont traités par une solution ammoniacale d'acétate d'ammonium, à l'ébullition et à l'abri de l'air.

Ce carbure double est cristallin, non magnétique, inattaquable par l'eau bouillante, soluble dans l'acide acétique étendu et froid.

2° Fe^3C , $2\text{Mn}^3\text{C}$. — Ce sont les ferromanganèses dont la teneur en manganèse est entre 60 et 74 pour 100 qui, traités à froid, par l'acide acétique au $\frac{1}{20}$, donneront ce carbure double.

Il est insoluble dans l'acide acétique étendu et froid, et, comme le carbure double précédent, il n'est pas magnétique.

3° $2\text{Fe}^3\text{C}$, Mn^3C . — Les alliages moins riches qui ont une teneur de 35 à 60 pour 100 de manganèse traités par l'acide acétique au $\frac{1}{20}$ laissent un résidu qui est constitué par un mélange de carbures doubles, dont l'un est celui qui vient d'être décrit, et l'autre celui qui nous occupe. Ils possèdent des propriétés presque identiques; il est très difficile de les séparer.

Il s'isole cependant facilement des blocs de ferromanganèses, et MM. Carnot et Goutal ont pu l'obtenir pur en traitant un gros échantillon de ferromanganèse industriel.

4° $4\text{Fe}^3\text{C}$, Mn^3C (¹). — Ce carbure double se trouve dans les ferromanganèses dont la teneur en manganèse est d'environ 18 pour 100, mais il y est mélangé au carbure de fer Fe^3C et paraît être le même qui a déjà été isolé par Behrens.

CARBURE DOUBLE DE FER ET DE MOLYBDÈNE.

Un de ces composés est connu jusqu'à ce jour; il a pour formule Fe^3C , Mo^2C .

(¹) A. CARNOT, *IV^e Congrès de Chimie appliquée*, t. I, p. 419-444.

$\text{Fe}^3\text{CMo}^2\text{C}$. — Il a été préparé et étudié par M. P. Williams ⁽¹⁾ en chauffant au four électrique un mélange de bioxyde de molybdène (130^g), de fer (300^g) et de coke de pétrole (50^g).

Le temps de chauffe est de 5 minutes en employant un courant de 900 ampères et 45 volts.

La masse fondue est traitée par l'acide chlorhydrique à chaud.

Ce carbure double n'est pas magnétique; aussi le sépare-t-on des autres produits qui l'accompagnent en se basant sur cette propriété; le graphite est ensuite éliminé par l'iodure de méthylène.

Ce carbure est formé d'une poudre cristalline de couleur gris de fer, d'une densité de 7,47, facilement soluble dans l'acide azotique. Ce même composé a été extrait, par MM. Carnot et Goutal ⁽²⁾, des aciers au molybdène fortement carburés (1,7 à 2,3 pour 100 de carbone).

Ces aciers sont traités par l'acide chlorhydrique, et les résidus sont purifiés au moyen de liqueurs lourdes.

CARBURES DOUBLES DE FER ET DE TUNGSTÈNE.

On connaît deux de ces combinaisons : Fe^3CTuC , isolé par MM. Carnot et Goutal ⁽³⁾, et $2\text{Fe}^3\text{C}$, $3\text{Tu}^2\text{C}$, obtenu par M. P. Williams ⁽⁴⁾.

1^o Fe^3CTuC . — Les aciers carburés (2 pour 100 environ de carbone), et renfermant du tungstène, sont

⁽¹⁾ P. WILLIAMS, *Sur la préparation des carbures doubles de fer et chrome, de fer et molybdène* (*Comptes rendus*, t. CXXVII, 1898, p. 483).

⁽²⁾ A. CARNOT et GOUTAL, *Carbure double de fer et d'autres métaux* (*Comptes rendus*, t. CXXVIII, 1898, p. 207).

⁽³⁾ A. CARNOT et GOUTAL, *Carbure double de fer et d'autres métaux* (*Comptes rendus*, t. CXXVIII, 1898, p. 207).

⁽⁴⁾ P. WILLIAMS, *Carbure double de fer et de Tu* (*Comptes rendus*, t. CXXVII, 1898, p. 410).

traités par de l'acide chlorhydrique étendu de dix fois son volume d'eau à l'abri de l'air; le résidu obtenu a été purifié en le traitant par la solution d'iodure de méthylène pour éliminer les parties légères.

Ce carbure est attirable à l'aimant.

2° $2\text{Fe}^3\text{C}$, $3\text{Tu}^2\text{C}$. — La fusion, au four électrique, d'un mélange d'anhydride tungstique (150°), de fer métallique (250°) et de coke de pétrole (80°) fournit un culot dans lequel il est formé, entre autres, du carbure de fer, du carbure de tungstène, du carbure de fer et de tungstène. La masse fondue ainsi obtenue est traitée plusieurs fois par l'acide chlorhydrique à chaud quand le tout est à l'état pulvérulent; on commence l'attaque à l'acide chlorhydrique.

Le carbure double, qui est magnétique, est facilement isolé du carbure de tungstène TuC et du graphite, puis il est de nouveau traité par l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que les liqueurs ne contiennent plus de fer.

C'est une poudre cristalline formée de petits prismes d'aspect métallique, d'une densité de 13,4, à 18° ; il est magnétique.

Il n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique concentré et chaud, mais les acides acétique et sulfurique le dissolvent rapidement; la potasse en fusion, de même que l'azotate de potasse ou le chlorate de potasse, l'attaquent vers leur point de fusion.

CARBURE DOUBLE DE CHROME ET DE TUNGSTÈNE.

Tu^2C , $3\text{Cr}^3\text{C}^2$. — Tous les carbures doubles connus que nous venons de décrire sont tous des combinaisons du carbure de fer avec les carbures de chrome, de manganèse, de tungstène, de molybdène.

Le carbure double de chrome et de tungstène est le premier composé de cette classe provenant de la combinaison de deux carbures autres que celui de fer.

Il a été obtenu et étudié par MM. Moissan et Koutznetsow (1); ils le préparent de deux manières différentes en chauffant au four électrique pendant 5 minutes avec un courant peu intense de 400 ampères et 75 volts soit un mélange de tungstène (7^g, 5), de chrome (10^g), de charbon (0^g, 2) et de cuivre (750^g), soit un mélange de sesquioxyde de chrome (100^g), d'acide tungstique (45^g) et de coke de pétrole (30^g).

Le culot métallique obtenu par la première méthode est traité par l'acide azotique; celui qui provient de la réduction des oxydes est concassé et est attaqué par l'acide chlorhydrique chaud.

Le carbure double de chrome et de tungstène est gris, d'aspect métallique et très dur; il raie facilement le quartz et la topaze et même le rubis; il n'est pas magnétique. Sa densité est de 8,41 à 22°.

C'est un corps très stable; il ne brûle pas à l'air, à la température du chalumeau oxydrique; n'est attaqué ni par l'acide chlorhydrique, ni par l'acide sulfurique, ni par l'acide azotique, ni par l'acide fluorhydrique, ni par l'eau régale, de même que par le mélange acide fluorhydrique et azotique.

Les alcalis en fusion l'attaquent; mais il donne aussi facilement, sous l'action d'un mélange d'azotate de potassium et de carbonate, du tungstate et du chromate alcalin.

CONCLUSIONS

Le carbone est donc susceptible de s'unir à un très grand nombre de métaux tantôt pour donner des sortes de dissolutions, tantôt pour engendrer de véritables combinaisons cristallines et de formules parfaitement définies. Ce sont les carbures métalliques.

(1) H. MOISSAN et KOUZNETZOW, *Sur un carbure double de chrome et de tungstène* (*Comptes rendus*, t. CXXXVII, p. 392).

Il est à remarquer que ces corps ont des formules généralement simples et qu'ils sont doués vis-à-vis de la chaleur d'une assez grande stabilité.

Quand on examine l'action du carbone sur les métaux, l'expérience montre qu'au fur et à mesure que la température s'élève, la quantité de carbone qui entre en solution s'accroît également : elle est fonction de la température ; de plus, la dépolymérisation du carbone est d'autant plus facile que la température est plus élevée. A très haute température (3500°) la vapeur de carbone se trouve donc dans les conditions les plus favorables pour s'unir au métal, lui-même à l'état de vapeurs ; c'est-à-dire dans les conditions les plus favorables pour effectuer le phénomène de la combinaison.

L'introduction du four électrique dans les laboratoires scientifiques permit aux chimistes d'atteindre pratiquement la température de 3500°. Ce merveilleux appareil, qui fut un des plus précieux auxiliaires que les savants eurent jamais à leur disposition, donna également le pouvoir de préparer un grand nombre de carbures métalliques, purs et cristallisés, ignorés jusqu'à ce jour.

Grâce à lui la combinaison du carbone et des métaux, les carbures métalliques, qui formait un chapitre bien restreint, devient un des plus complets, un des plus féconds, un des plus passionnants de la chimie minérale. Quoique les procédés de préparations de ces carbures soient quelquefois différents, on peut, dans la plupart des cas, appliquer les méthodes générales. Parfois aussi leur obtention à l'état de pureté exige, il est vrai, des artifices nombreux et l'application de réactions délicates, mais la difficulté de la tâche n'est pas pour le chimiste ce qui a le moins d'attrait.

Parmi les propriétés que possèdent les carbures métalliques il en est deux sur lesquelles on ne saurait trop insister : l'action de la chaleur et celle de l'eau.

La stabilité de ces composés est en effet très différente, mais elle présente beaucoup d'analogie pour les métaux d'un même groupe ; c'est ainsi que nous avons vu cette stabilité croître progressivement des métaux alcalins aux métaux alcalino-terreux, de ces derniers aux carbures des terres rares puis au carbure d'aluminium, etc., pour arriver aux combinaisons des métaux de la famille du fer qui ne paraissent se décomposer qu'aux températures extrêmes de l'arc électrique, c'est-à-dire lorsqu'on a atteint ou peut-être même dépassé le point d'ébullition du métal combiné.

Quant à l'action de l'eau elle suffirait à elle seule pour faire comprendre l'intérêt captivant qu'une telle question présente pour le chimiste ; nous voyons en effet se produire par l'action de cet agent toute une série de réactions d'une simplicité quelquefois remarquable : telle l'action de l'eau sur les carbures alcalins et alcalino-terreux, telle la même action sur le carbure d'aluminium ; il se dégage dans chacune d'elles un hydrocarbure dont la pureté est si grande que cette réaction constitue, actuellement, le meilleur procédé de préparation de ces deux hydrocarbures : acétylène et méthane.

A côté de ces réactions simples se placent des phénomènes plus complexes ; ce sont ceux qui donnent lieu à la production de séries d'hydrocarbures ou de mélange de séries, ainsi que l'a observé M. Moissan dans le cours de ses recherches sur les carbures des terres rares et en particulier sur le carbure d'uranium.

Il est alors facile de concevoir le rôle géologique important de ces composés ; il devient également facile de comprendre le cycle d'évolution du carbone dans la nature.

Nous avons insisté dans le cours de cet Ouvrage sur la formation des pétroles, mais il est bien évident que là ne s'est pas restreinte l'action des carbures métalliques. Par

suite du contact de grandes quantités d'eau et de carbures décomposables de violents phénomènes ont pu se produire : les composés hydrogénés du carbone se forment puis s'oxydent; l'acide carbonique apparaît; on sait toute l'importance de ce gaz dans la vie végétale; le carbone se fixe, il passe alors dans le règne animal.

Au point de vue philosophique l'étude des carbures métalliques constitue le véritable lien entre la chimie minérale et la chimie organique, puisque parmi les nombreux carbures d'hydrogène ils fournissent l'acétylène, cette cellule mère de la synthèse organique; et nous ne pouvons mieux faire pour conclure que de répéter une phrase empruntée à un de nos maîtres : « Aucune étude n'établit aussi nettement l'étroite liaison qui réunit la chimie minérale à la chimie organique; aucun exemple ne démontre mieux l'unité de la science chimique ».



TABLEAU

INDIQUANT LE NOMBRE DE LITRES D'ACÉTYLÈNE, A 0° ET A 760°,
DÉGAGÉS POUR 1^{kg} D'UN CARBURE ALCALIN OU ALCALINO-TERREUX.

Carbure de potassium	219
Carbure de sodium.....	319
Carbure de cæsium.....	77
Carbure de rubidium	114
Carbure de lithium.....	58
Carbure de calcium	349
Carbure de strontium.....	200
Carbure de baryum.....	138

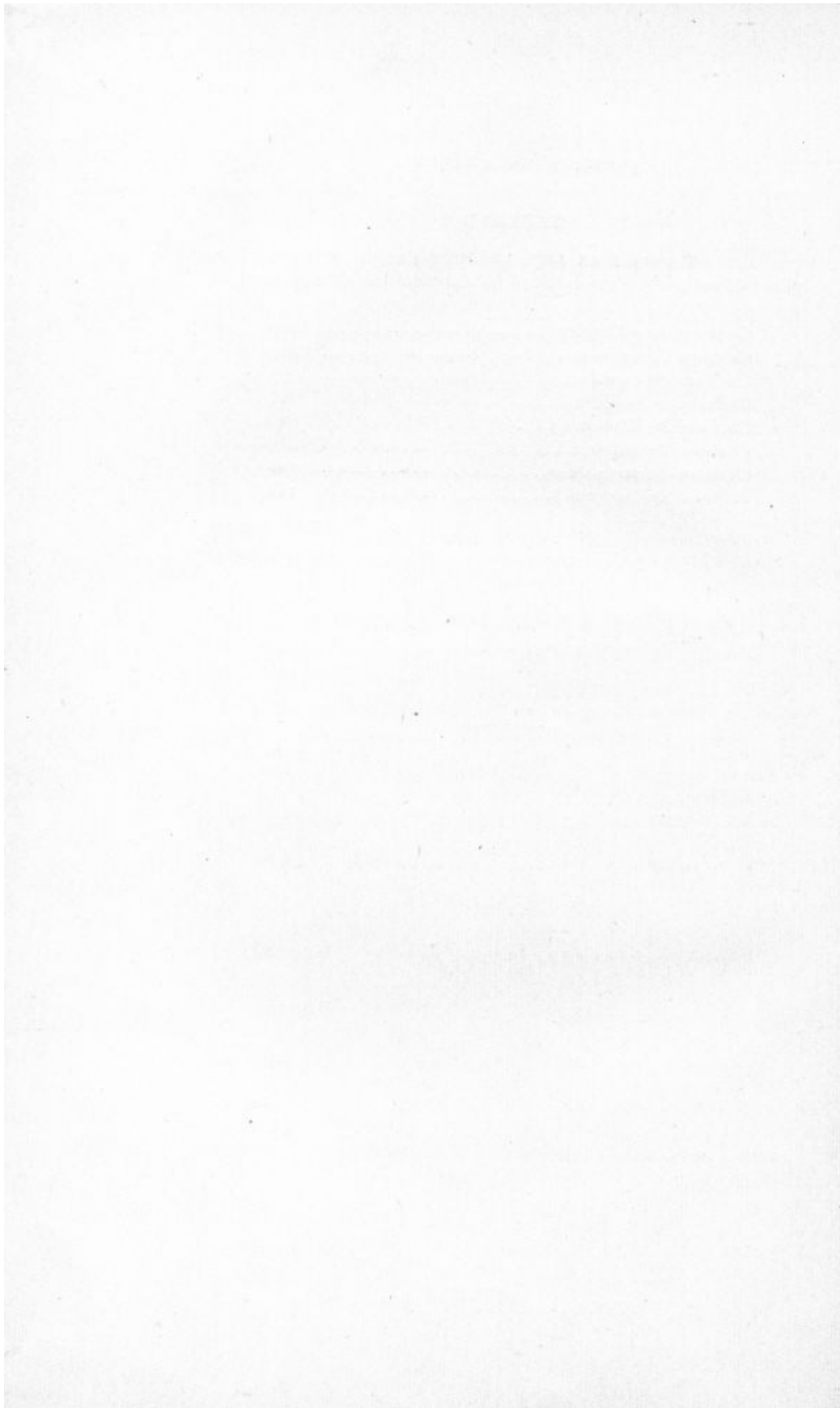


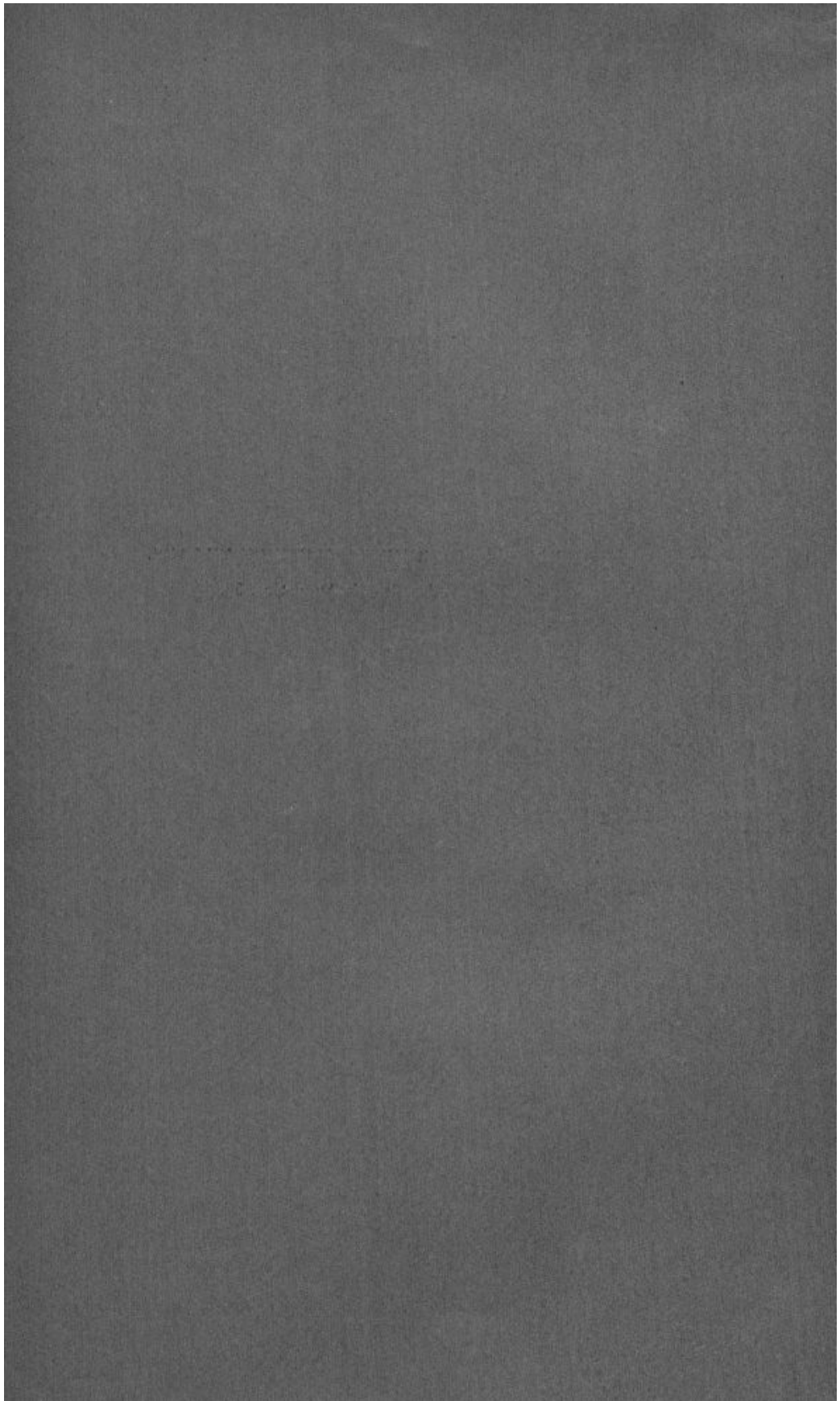
TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
INTRODUCTION.....	3
Aperçu historique.....	4
Généralités.....	9
Classification.....	11
I. — Carbures qui, sous l'action de l'eau, ne dégagent que de l'acétylène.....	
Carbure de potassium...	13
Acétylure acétylénique de potassium.....	14
Carbure de sodium.....	15
Acétylure acétylénique de sodium.....	16
Carbures de cæsium et de rubidium.....	18
Acétylures acétyléniques de cæsium et de rubidium.....	19
Carbure de lithium.....	19
Carbure de calcium.....	22
Préparation industrielle.....	28
Carbure de strontium et carbure de baryum.....	35
II. — Carbures qui, sous l'action de l'eau, ne donnent que du méthane.....	
Carbure d'aluminium.....	37
Carbure de glucinium.....	42
III. — Carbures qui, sous l'action de l'eau, donnent un mélange de méthane et d'hydrogène.....	
Carbure de manganèse.....	44
IV. — Carbures qui, sous l'action de l'eau, donnent un mélange d'acétylène, d'éthylène, de méthane et d'hydrogène.....	
Carbure d'yttrium.....	47
Carbure de thorium.....	49
V. — Carbures qui, sous l'action de l'eau, donnent un mélange de carbures d'hydrogène gazeux et une petite quantité de carbures d'hydrogène liquides.....	
Carbure de cérium.....	50
Carbure de lanthane.....	54

	Pages.
Carbones de néodyme et de praséodyme.....	55
Carbure de samarium.....	58
VI. — <i>Carbures qui se décomposent sous l'action de l'eau et donnent un mélange de carbure d'hydrogène gazeux et une grande quantité de carbures d'hydrogène liquides.....</i>	59
Carbure d'uranium.....	59
Nouvelle théorie de la formation des pétroles.....	62
VII. — <i>Carbures qui, sous l'action de l'eau, ne donnent lieu à aucun dégagement gazeux.....</i>	66
Carbure de fer.....	66
Carbures de chrome.....	72
Carbure de molybdène.....	73
Carbures de tungstène.....	74
Carbure de vanadium.....	77
Carbures de zirconium.....	78
Carbure de titane.....	81
VIII. — <i>Carbures métalliques doubles.....</i>	83
Carbures doubles de fer et de chrome.....	84
Carbures doubles de fer et de manganèse.....	85
Carbures doubles de fer et de molybdène.....	86
Carbures doubles de fer et de tungstène.....	87
Carbures doubles de chrome et de tungstène.....	88
CONCLUSIONS.....	89
Tableau indiquant le nombre de litres d'acétylène, à 0° et à 760°, dégagés pour 1 ^{re} d'un carbure alcalin ou alcalino-terreux.....	93

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES





PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
34009 Quai des Grands-Augustins, 55.
