

*Bibliothèque numérique*

**medic @**

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

**1904.**

**Paris : A. Joanin et Cie**

**Cote : P30908**

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

P30908

1904(4)

# THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

du 1<sup>er</sup> Février 1904

SECTION DE CHIMIE ET TOXICOLOGIE

## CARBURES MÉTALLIQUES

PAR

**M. DELEPINE**

DOCTEUR ÈS SCIENCES

PHARMACIEN DES HOPITAUX DE PARIS, LAURÉAT DE L'INSTITUT (PRIX WILDE)

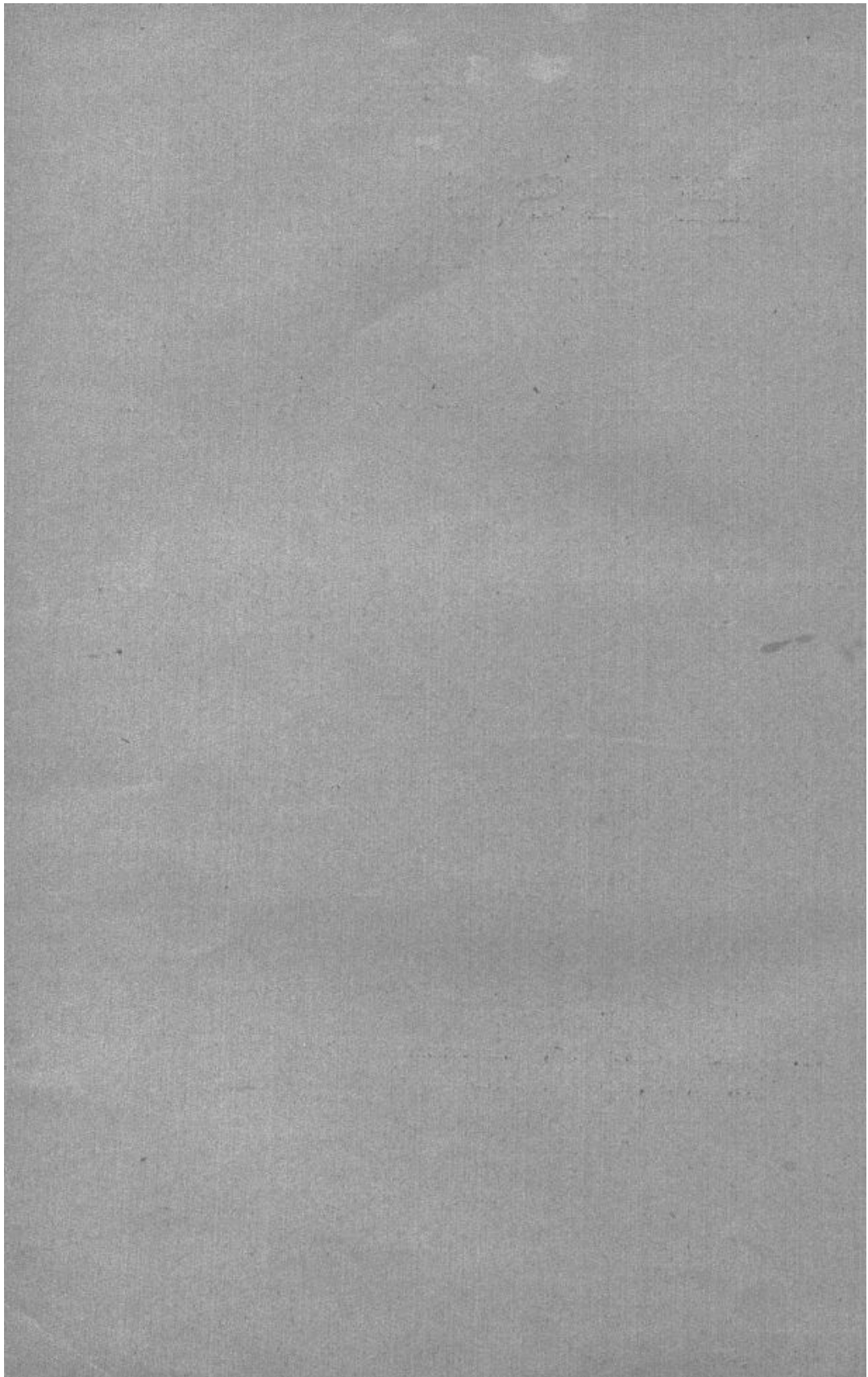


MAISON D'ÉDITIONS

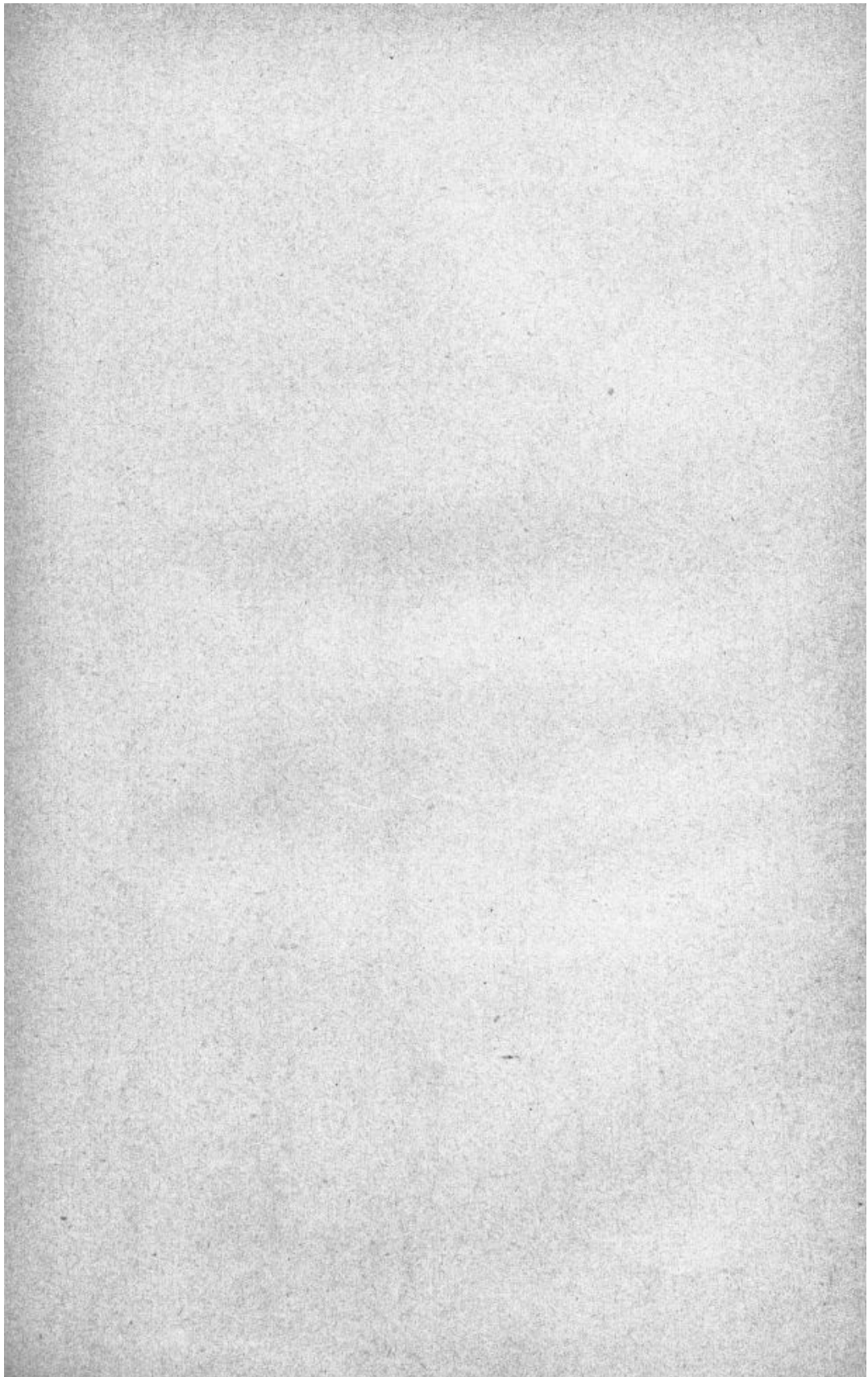
A. JOANIN ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

PARIS, 24, RUE DE CONDÉ

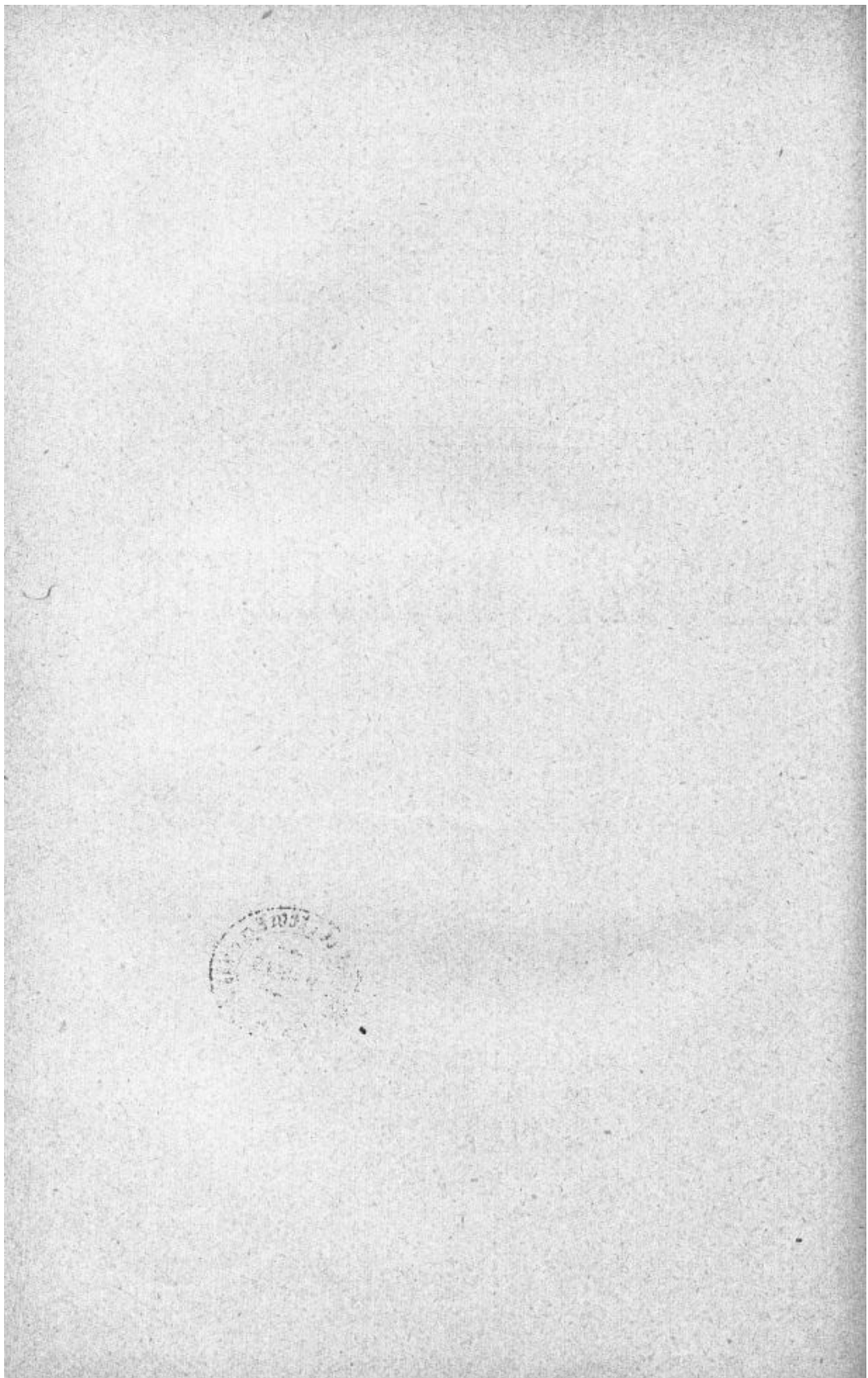
1904











ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

---

# THÈSE

PRESENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

du 1<sup>er</sup> Février 1904

---

SECTION DE CHIMIE ET TOXICOLOGIE

---

# CARBURES MÉTALLIQUES

PAR

**M. DELÉPINE**

DOCTEUR ÈS SCIENCES

PHARMACIEN DES HOPITAUX DE PARIS, LAURÉAT DE L'INSTITUT (PRIX WILDE)



MAISON D'ÉDITIONS

A. JOANIN ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

PARIS, 24, RUE DE CONDÉ

---

1904



## JUGES DU CONCOURS :

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

---

## JUGES SUPPLÉANTS :

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

---

## CANDIDATS :

MM. BOUGAULT ;  
COUSIN ;  
DEFACQZ ;  
DELÉPINE ;  
FRANÇOIS ;  
GIRARDET ;

MM. GUERBET ;  
MOURLOT ;  
TARBOURIECH ;  
TASSILLY ;  
VALEUR.

---



# CARBURES MÉTALLIQUES

---

## INTRODUCTION

---



**Définition.** — Les carbures métalliques sont des combinaisons de carbone avec un métal.

La notion de carbure métallique fut introduite dans la science en 1786 par VANDERMONDE, BERTHOLLET et MONGE dans leur mémoire sur le fer considéré dans ses différents états.

**Nomenclature.** — La même année, le mot figura dans la nouvelle nomenclature chimique publiée sous la signature de DE MORVEAU dans l'*Encyclopédie méthodique*, section chimie; on y trouve comme représentant de la classe, le *carbure de fer*, ci-devant *plombagine* (mine de plomb).

Nous ne saurions d'ailleurs mieux faire, pour donner une idée des conceptions de cette époque, que de citer les passages relatifs à la définition et à l'origine du mot carbure, tels qu'ils furent publiés dans la même *Encyclopédie*, cette fois sous la signature de FOURCROY et seulement en l'an IV (1795-1796), dix ans plus tard, les savants ayant, dans l'intervalle, surtout consacré leur science à des applications utiles à la défense de la patrie.

DÉLÉPINE.

1

*Carbure.* — « Avant les découvertes faites depuis une dizaine d'années sur les gaz et les métaux, dit l'*Encyclopédie*, 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 nom de *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, on ne soupçonnait pas même que la matière propre du charbon, le *carbone*, fût susceptible de se combiner directement et entièrement aux métaux, lorsque Berthollet, Monge et Vandermonde publièrent leur travail sur l'acier, dans lequel ils firent voir que ce corps était composé de fer et de charbon pur ou de carbone. »

« Depuis on aperçut le même phénomène et la même combinaison dans le zinc (1); on prouva plus positivement que la plombagine, improprement mine de plomb, n'était qu'une combinaison de beaucoup de carbone avec très peu de fer (1); c'est surtout cette combinaison qu'on nomme *carbure de fer*. »

« Ainsi le mot de *carbure* désigne, en général, tous les composés chimiques dont le carbone tout entier fait partie, dans lesquels entre le carbone avec toutes ses propriétés et surtout sa couleur noire et sa combustibilité (2). Ce nom répond à celui de *sulfure* et de *phosphure* qui appartient à des combinaisons analogues entre le soufre et le phosphore et les différents corps; comme on distingue les sulfures alcalins, alcalino-terreux et métalliques, il est vraisemblable qu'il existe des carbures alcalins, alcalino-terreux et métalliques. »

On voit même que les prévisions dernières ont de beaucoup devancé l'expérience.

Conformément donc à la nomenclature en question, on désigne les carbures par le mot *carbure* suivi de la préposition *de*, puis du nom du *métal*, ou bien par le mot *carbure* accompagné d'un adjectif tiré du nom du *métal* et terminé en *eux* ou en *ique*, si le métal

(1) Nous citons ces lignes, mais elles contiennent des faits inexacts; le zinc ne se combine pas au carbone et le fer que contient la plombagine des fontes (graphite) est du fer interposé.

(2) Il faut entendre par là le carbone avant la combinaison, ou séparé de son métal, et non pas pendant qu'il est uni au métal.



possède plusieurs degrés de combinaison. On pourrait évidemment se servir des préfixes numéralifs *mono*, *bi*, *tri*, *sesqui*, etc. mais on ne les a pas encore utilisés jusqu'ici. La combinaison du carbone avec l'or sera donc le *carbure d'or*, et si nous voulons spécifier qu'il s'agit de l'or monovalent, nous dirons *carbure aureux*; celle du carbone avec le mercure bivalent sera le *carbure de mercure* ou aussi le *carbure mercurique*, etc.

**Formules.** — Les proportions relatives de carbone et de métal qui s'unissent pour former un carbure ne sont que rarement en relation avec la quadrivalence du carbone et la valence ordinaire du métal, de telle sorte que l'énoncé du nom du carbure d'un métal n'en fait nullement percevoir la formule chimique, comme cela arrive lorsqu'on parle des combinaisons halogénées ou salines de ce même métal. On s'en rend compte tout de suite en examinant la liste des carbures métalliques connus à l'heure actuelle.

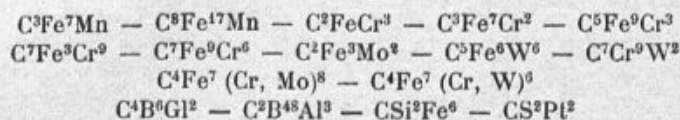
**Liste des carbures.** — Cette liste a été divisée en groupes se rattachant à la valence ordinaire des métaux. Les chiffres romains placés en haut, horizontalement, indiquent la valence du métal. Les colonnes verticales indiquent les formules des corps si l'on adopte les poids atomiques usuels; les cas douteux ou particuliers sont signalés en observations; enfin, dans la dernière colonne on a rassemblé après l'uranium les carbures des métaux voisins du fer, sans qu'il y ait là présomption de leur sexvalence.

I	II	III	IV	V	VI
C <sup>2</sup> Li <sup>2</sup>	CGl <sup>2</sup> (2)	(C <sup>3</sup> Gl <sup>4</sup> ) (4)	CTi	CVa	CMo <sup>2</sup>
C <sup>2</sup> Na <sup>2</sup>	C <sup>2</sup> Mg	C <sup>3</sup> Al <sup>4</sup>	CZr		CW
C <sup>2</sup> K <sup>2</sup>	C <sup>2</sup> Ca	C <sup>2</sup> Y	C <sup>2</sup> Zr		CW <sup>2</sup>
C <sup>2</sup> Rb <sup>2</sup>	C <sup>2</sup> Sr	C <sup>2</sup> La	C <sup>2</sup> Th		C <sup>3</sup> Ur <sup>2</sup>
C <sup>2</sup> Cs <sup>2</sup>	C <sup>2</sup> Ba	C <sup>2</sup> Ce (5)			
C <sup>2</sup> Cu <sup>2</sup> (1)		C <sup>2</sup> Nd			C <sup>2</sup> Cr <sup>3</sup>
C <sup>2</sup> Ag <sup>2</sup>	C <sup>2</sup> Cu (3)	C <sup>2</sup> Pr			CCr <sup>4</sup>
C <sup>2</sup> Au (1)	C <sup>2</sup> Hg (3)	C <sup>2</sup> Sm			CMn <sup>3</sup>
C <sup>2</sup> Hg <sup>2</sup>					CFe <sup>3</sup>

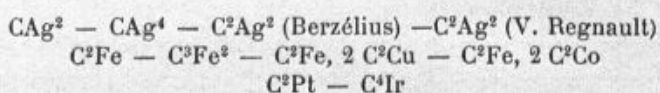
Obs. — (1) Dérivés cuivreux et aureux. — (2) Gl bivalent = 9,08. — (3) Dérivés cuivrique et mercurique. — (4) Gl trivalent = 13,02. — (5) Ce trivalent = 139; tous les autres métaux des terres rares de la même colonne ont été pris comme trivalents.



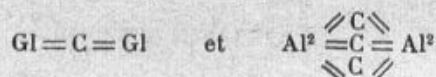
Outre ces carbures *simples*, en quelque sorte, il existe des carbures *complexes*, soit que deux métaux se trouvent à la fois unis au carbone, soit qu'à un même métal il s'unisse du carbone et un autre métalloïde. Ces corps sont déjà assez nombreux ; nous citerons :



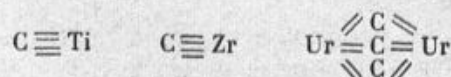
Enfin la littérature chimique ancienne fait encore mention d'autres carbures dont l'individualité n'a pas été établie sur des bases bien sérieuses. En voici toutefois quelques-uns :



**Formules de constitution.** — Dans la liste des carbures, on ne voit guère que les carbures de glucinium, d'aluminium, de titane, de zirconium et d'uranium où chaque atome de carbone à 4 valences soit saturé par autant de valences métalliques ; on peut les considérer comme dérivant d'une ou plusieurs molécules de méthane dont tout l'hydrogène est remplacé par un métal. On conçoit dans ce cas que l'on puisse tenter d'en donner une formule de constitution. Le fait que des carbures de glucinium et d'aluminium on peut passer au méthane sans difficulté, vient singulièrement à l'appui de formules, telles que :

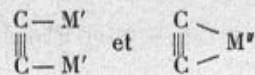


Mais pour les autres carbures, toute représentation de ce genre telle que :

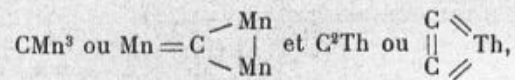


ne serait justifiée que par la composition centésimale ; et même, pour le dernier, elle est contredite par l'expérience : le carbure d'uranium décomposé par l'eau engendre des carbures d'hydrogène variés.

Toutefois, un grand nombre de carbures métalliques présentent des relations de composition faciles à interpréter et à traduire par une formule de constitution. On a certainement déjà remarqué à la simple lecture de notre liste que tous les dérivés de métaux monovalents et de métaux bivalents (sauf le glucinium qui peut appartenir à la troisième colonne) apparaissent comme les dérivés métalliques du carbure d'hydrogène  $HC \equiv CH$  ou acétylène ; en fait, tous ces corps ont avec l'acétylène des relations immédiates, soit de formation, soit de décomposition. Nous pouvons donc les écrire :



Il ne serait pas difficile de s'ingénier à trouver des représentations similaires pour les autres carbures, en supposant des saturations réciproques du carbone ou du métal, par exemple :



mais si cette supposition a quelque vraisemblance pour le carbure de manganèse parce qu'il dérive du formène et de l'hydrogène, nous verrons qu'elle n'est plus autorisée pour le carbure de fer qui a pourtant la même formule  $CFe^3$  ; elle ne l'est pas davantage pour le carbure de thorium qui n'est pas un éthylénure.

Il serait prématuré de discuter dès maintenant une classification des carbures métalliques ; l'expérience, comme le montrent les quelques discussions de formule qui précèdent, intervient trop directement pour qu'il ne soit pas nécessaire de posséder quelques généralités sur le sujet avant de l'aborder. Voici le plan que nous adopterons :

Un premier chapitre sera consacré aux généralités sur les car-



bures métalliques ; on y trouvera successivement : un historique fort écourté, les modes de formation et de préparation, les propriétés physiques, les propriétés chimiques et une classification en groupes. Chacun de ces groupes fera l'objet des chapitres suivants.

L'historique du premier chapitre sera incomplet ; pour ne pas faire de répétition nous avons préféré faire l'historique, soit à propos de chaque groupe, soit à propos de chaque carbure ou même des réactions importantes de ces carbures, c'est-à-dire en accolant le plus possible le nom de l'auteur et de sa découverte.

Les carbures de chaque groupe que nous établirons présentent souvent des similitudes ou des nuances progressives. Pour mieux les faire ressortir et plus encore pour ne pas faire de redites fastidieuses nous avons rassemblé en tableaux les réactions des carbures de chaque groupe, chaque fois que les données fournies par les auteurs nous l'ont permis.

Enfin, nous avons rassemblé après l'histoire de chaque carbure sa bibliographie par ordre chronologique. Les numéros intercalés dans le texte se rapportent donc aux mémoires cités dans l'index bibliographique de chaque carbure. Pour les généralités, on n'a indiqué la bibliographie qu'autant qu'elle ne fait pas double emploi avec des indications données pour les carbures eux-mêmes.

En ce qui concerne les sources, ce sont les originaux qui sont indiqués, sauf quelques exceptions où l'on s'est fié à l'analyse donnée par d'autres périodiques. Pour les mémoires parus *in extenso* dans plusieurs périodiques français, diverses sources sont parfois mentionnées. On trouvera avant la table des matières la signification des abréviations adoptées pour ces indications bibliographiques.

---



## CHAPITRE PREMIER

### GÉNÉRALITÉS SUR LES CARBURES MÉTALLIQUES

#### Historique.

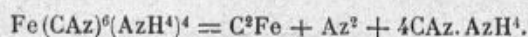
Depuis la découverte de VANDERMONDE, BERTHOLLET et MONGE (1), on a remarqué que beaucoup de métaux pouvaient s'unir au carbone sous l'influence d'une haute température, mais on fut longtemps sans connaître de produits définis, le composé ne renfermant la plupart du temps que des traces de métalloïde, suffisantes toutefois pour anéantir les qualités de malléabilité et de ductilité du métal pur. Ces faibles proportions écartaient l'idée de composé défini, laquelle exige un rapport simple et peu élevé entre le métal et le carbone.

KARSTEN (2) est le premier qui ait émis une opinion formelle que le charbon n'est pas réparti uniformément dans la masse d'un acier, mais qu'il se combine à une partie du fer pour former une combinaison définie  $C^3Fe$ , disséminée dans le reste du fer ; mais c'était là un cas isolé.

(1) 1786. *Mém. de l'Acad. royale des sciences*, p. 132. —

(2) D'après *Handbuch der anorganischen Chemie* von L. GMELIN, 5<sup>e</sup> édit., 1853, t. 3, p. 186. — La sixième édition ne mentionne plus cette notion importante.

BERZÉLIUS, vers 1820, augmenta beaucoup le nombre des carbures dont les chimistes ne s'occupaient guère (1). Son objectif était d'avoir des carbures où les éléments, carbone et métal, fussent dans des proportions simples, comme on l'observe chez les carbonates, par exemple. Il crut avoir atteint le but en calcinant certains cyanures. Par perte d'azote, ceux-ci étaient censés laisser un carbure métallique ; c'est même une opinion qui a encore cours lorsqu'on définit les propriétés des cyanures vis-à-vis de la chaleur ; ainsi, le ferrocyanure d'ammonium donnerait le carbure  $C^2Fe$  :



Les ferrocyanures des métaux Pb, Cu, Co, laisseraient un mélange de carbures des deux métaux intégrants ; ceux des métaux alcalins et alcalino-terreux, un mélange de carbure de fer  $C^2Fe$  et de cyanure.

Mais l'existence des combinaisons préparées par BERZÉLIUS est problématique. DUMAS leur niait le caractère de combinaisons définies dans son *Traité de chimie* (1831).

BERZÉLIUS et d'autres chimistes de la première moitié du siècle dernier signalèrent encore d'autres carbures, argent, platine, iridium, etc., obtenus dans des réactions organiques par voie humide ou calorifique, mais tous ces produits n'ont guère été qu'analysés et on n'en a presque jamais cité de propriétés typiques qui permettent d'affirmer que le carbone s'y trouvait intégralement combiné. Comme ce sont, la plupart, des corps amorphes, leur individualité est restée bien douteuse. Nous les indiquerons cependant en leur lieu et place.

Tous ces carbures et bien d'autres (calcium, cérium, potassium, iridium, etc.) figurent dans les ouvrages classiques de l'époque (*Traité de chimie* de Dumas, de Berzélius, etc.).

Le premier carbure, outre celui de fer, dont l'existence ait été affirmée par des propriétés caractéristiques est le carbure de calcium qui donne de l'acétylène par l'eau et qui se fait en combinant le charbon et le calcium dans son alliage avec le zinc. Cette décou-

(1) 1820. *Ann. chim. et phys.* (2), 14. 190.



verte faite par WOEHLER en 1862 (1), fut bientôt suivie de celle des carbures de sodium et de potassium publiée par M. BERTHELOT en 1866 (2). Les relations immédiates de ces deux carbures avec l'acétylène qui avait servi à les former et qu'ils redonnaient par l'action de l'eau, furent bien établies par les formules  $C^2Na^2$  et  $C^2K^2$ .

Les relations de la plupart des autres acétylures (cuivre, argent, mercure, or, magnésium), avec l'acétylène sont dues aussi à M. BERTHELOT, mais leur nature de carbure ne fut guère reconnue que beaucoup plus tard par M. KEISER (3).

A part le carbure de manganèse auquel MM. TROOST et HAUTE-VEUILLE (4) attribuèrent, en 1875, une formule définie  $CMn^3$ , et le carbure de baryum mêlé de magnésie auquel M. MAQUENNE (5) donna en 1892, la formule  $C^2Ba$ , il faut arriver aux belles et grandes recherches de M. MOISSAN, faites depuis une douzaine d'années, pour que la notion de carbure métallique soit étendue à presque toutes les catégories de métaux.

Nous devons à ce savant la préparation des carbures suivants, en ne citant que ceux qu'il a obtenus le premier (6) :

Carbures de lithium, rubidium, césium, calcium, strontium, aluminium, cérium, néodyme, praséodyme, samarium, titane, zirconium, thorium, vanadium, molybdène, tungstène, uranium, chrome.

Mais il a aussi complété ou rénové l'étude des carbures de sodium, potassium, magnésium, baryum, yttrium, lanthane, manganèse et fer.

M. MOISSAN a fait ressortir les principales relations générales de divers ordres : formations, réactions, décompositions par l'eau, etc.

Les recherches de M. MOISSAN, bien que n'étant pour la plupart qu'une application particulière du four électrique, constituent à elles seules presque toute l'histoire des carbures métalliques ; ajou-

(1) 1862. *Ann. Chem. und Pharm.*, **124**, 220.

(2) 1866. *Ann. chim. et phys.* [4], **9**, 385.

(3) 1892 et suivantes. *Am. chem. Journal*.

(4) 1875. *C. R.* **80**, 909.

(5) 1892. *Bull.* (3), **7**, 306.

(6) 1894 et années suivantes. Pour la plupart de ces carbures, voyez le *Four électrique*, librairie Steinheil.



tons enfin que ses élèves ont complété en utilisant ses méthodes, l'étude de quelques carbures simples ou complexes, tel que le carbure de glucinium (M. LEBEAU), le carbure de tungstène (WILLIAMS), etc.

Nous nous bornerons à cette rapide esquisse, l'histoire de chaque composé ou de chaque réaction devant être rapportée aussi largement que possible en son temps.

### Formations des carbures.

#### I. — UNION DU CARBONE AU MÉTAL.

La méthode la plus simple pour faire un carbure est évidemment de combiner le métal avec le carbone ; cette combinaison n'a généralement lieu qu'à une certaine température qui peut aller depuis le rouge sombre jusqu'aux températures les plus élevées que procure le four électrique. Mais c'est assez fréquemment par une méthode indirecte ou plus ménagée qu'il faut opérer.

On peut distinguer plusieurs cas dans l'action directe du carbone sur les métaux :

1° Le carbone se dissout dans le métal sans s'y combiner, ou plus exactement il se sépare par refroidissement sous forme de graphite.

C'est ce que M. MOISSAN a observé en chauffant au four électrique des métaux avec du charbon. Le platine, le rhodium, l'iridium et le palladium fondus dissolvent quelques centièmes de carbone qu'ils laissent après refroidissement sous forme de graphite foisonnant.

L'argent dissout aussi le carbone. Le refroidissement brusque de cette solution a permis à M. MOISSAN de reproduire le diamant noir ; le refroidissement lent fournit du graphite.

Le cuivre ne dissout que très peu de carbone (1).

(1) *Le Four électrique.*

2° Le carbone se combine au métal. C'est ce qui arrive avec beaucoup de métaux, avec cette circonstance fréquente que le carbure formé peut dissoudre un excès de carbone qui s'en sépare lors du refroidissement sous forme de graphite (*Ibid*).

Ces réactions ont été exécutées par M. MOISSAN à la haute température du four électrique et précisément la solubilité du carbure est souvent un obstacle à la préparation de carbures purs; d'un autre côté, si la saturation est insuffisante, il ne sera possible d'avoir le carbure pur que si le métal non carburé où il s'est déposé est plus attaqué que le carbure lui-même.

Les carbures ne se font que rarement au four électrique en partant du métal préalablement isolé; il est préférable de réunir en une seule opération la réduction d'un oxyde et la carburation du métal. Cependant cette méthode directe a été employée par M. MOISSAN pour faire les carbures d'aluminium et de fer, avec le soin de ne pas atteindre le point de saturation du métal; l'excès de ce métal est ensuite enlevé par des moyens appropriés.

Mais le four électrique n'est pas toujours nécessaire pour combiner les métaux au carbone: la plupart se cimentent, c'est-à-dire prennent du carbone lorsqu'on les chauffe en présence de cet élément; le fer, le manganèse, le chrome, l'uranium, le titane, le tungstène, le molybdène sont dans ce cas et vraisemblablement aussi le vanadium, le tantale et le niobium dont on ne peut décarburer les fontes. La démonstration est ancienne pour la carburation du fer, bien qu'on n'atteigne pas la limite  $CFe^3$  même par fusion; par contre, le manganèse fondu au four à coke dans un creuset de charbon prend de ce métalloïde jusqu'à atteindre la composition  $CMn^3$ .

Dans les cas précédents, on a des sortes de fontes à allure de métal; il n'en est plus de même dans les cas suivants où le carbone se comporte comme un élément très électro-négatif se combinant énergiquement.

Le lithium, comme l'a montré M. GUNTZ, est si avide de charbon qu'il s'y unit au rouge sombre avec incandescence; il en est de même du calcium de M. MOISSAN. Les expériences de WÖHLER qui parlait d'un alliage zinc-calcium et de M. MAQUENNE qui parlait d'amalgame de baryum avaient même montré antérieurement qu'il n'est



pas nécessaire d'avoir les métaux libres pour se procurer des carbures de calcium et de baryum.

Il est fort vraisemblable que le strontium, le baryum et beaucoup de métaux rares sont capables de s'unir aussi énergiquement au carbone, mais l'expérience n'a pas été faite.

3° Le carbone ne se combine pas au métal, mais au contraire, si l'on part d'un carbure tout formé, la combinaison se détruit. Il en est ainsi avec les carbures de cuivre, d'argent, d'or et de mercure, explosifs à des températures au plus égales à 150° ; de sodium, de potassium, de rubidium, de césium et de magnésium résolubles en leurs éléments à des températures inférieures au rouge franc.

4° Le carbone ne se dissout pas dans le métal et ne s'y combine pas directement : c'est le cas du bismuth, de l'étain et de l'or.

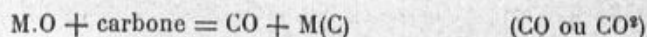
Aucune recherche ne paraît avoir été faite avec les métaux suivants : thallium, zinc, cadmium, plomb, indium, germanium, gallium, osmium, ruthénium pour ne citer que les plus connus de ceux dont il n'a pas été question.

Le nickel et le cobalt se carburent aisément, ainsi que le tantale et le niobium, mais on n'a pas séparé les combinaisons définies qui prennent sans doute naissance.

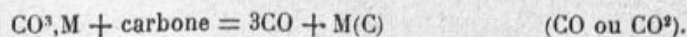
Si la température de carburation est très élevée, n'importe quelle variété de carbone peut y concourir, puisque toutes tendent à se confondre avec la variété graphite. C'est ainsi que le diamant, comme l'a montré CLOUET, vers 1800, peut carburer le fer et le changer en un véritable acier.

## II. — ACTION DU CARBONE SUR LES COMBINAISONS OXYGÉNÉES DES MÉTAUX.

C'est la réaction par excellence pour préparer les carbures métalliques. Nous confondrons ici l'action du charbon sur les oxydes ou les carbonates ; il suffit de substituer à la réaction :



la réaction :



Le pouvoir réducteur du carbone est connu depuis longtemps. Avant les recherches de M. MOISSAN, on savait réduire par le charbon les oxydes ou carbonates des métaux suivants.

Na, K, Rb, Tl, — Zn, Cd, — Cu, Ag, Hg, — Fe, Ni, Co, Cr, Mn, —  
Ga, In, Au, Bi, — Sn, Pb, Ge — Pt, Ir, Os, Pd, Rh, Ru — Mo, W.

Quelques-uns même de ces oxydes se décomposent par la seule application de la chaleur.

Mais il était un certain nombre de métaux que le charbon ne déplaçait pas de leurs oxydes : le lithium, le magnésium, le glucinium, l'aluminium, les alcalino-terreux, les métaux des terres rares, le titane, le vanadium, le niobium, le tantale et l'uranium.

On savait aussi que beaucoup de métaux, principalement le fer, le nickel, le cobalt, le manganèse, le chrome, le molybdène, le tungstène entraînaient toujours du carbone et pour quelques-uns c'était même une condition de fusibilité, mais le produit n'avait que rarement une composition définie (avec le manganèse).

Par l'emploi du four électrique, qui permet de pousser les températures jusqu'à 3.500°, M. MOISSAN a singulièrement modifié cet état de choses. Tout le monde connaît la haute importance et l'originalité de ses vastes recherches. Nous n'avons pas à insister ici sur la description des fours électriques dont différents modèles ont été inventés. Nous ne nous occupons que des résultats.

Nous nous contenterons de rapporter ici des essais fort anciens, mais bien curieux, faits en 1815 par J. CHILDREN (1) au moyen d'un arc électrique fourni par une pile à auge de 21 compartiments et d'une capacité de 945 gallons (4.393 litres). CHILDREN faisait éclater l'arc de cette puissante pile utilisée en surface entre un morceau de charbon d'une part, et, d'autre part, un autre morceau excavé pour y placer les substances soumises à l'expérience. L'oxyde de tungstène fut réduit en partie et transformé en un métal blanc grisâtre, pesant, brillant et très cassant ; l'oxyde de molybdène fondit et fut transformé en partie en un métal très cassant, gris d'acier, se recouvrant bientôt d'une légère couche

(1) *Ann. chim. et phys.* (1), 96, 120.



d'oxyde pourpre. Les oxydes de tantale, d'urane et de titane furent simplement fondus. Ces détails nuancent fort nettement la différence des difficultés de réduction des oxydes employés.

L'oxyde de cérium fut aussi soumis à l'essai et se transforma en une masse fondue altérable à l'air et qui contenait sûrement du carbure, car elle exhalait une odeur analogue à celle de l'hydrogène phosphoré.

CHILDREN ne revint pas sur ces résultats ni personne autre, tout au moins méthodiquement, jusqu'à M. MOISSAN, dont on peut dire qu'il a créé la classe des carbures métalliques.

En premier lieu, M. MOISSAN a préparé facilement à l'état fondu les métaux peu fusibles : chrome, manganèse, molybdène et tungstène que les méthodes antérieures ne donnaient qu'alliés ou pulvérolents.

En second lieu, il a enlevé l'oxygène de tous les oxydes irréductibles cités plus haut, sauf la magnésie.

En troisième lieu, et cela nous concerne plus spécialement, il a établi que la réduction est généralement accompagnée de la combinaison simultanée du métal avec le carbone dans des proportions simples correspondant à des carbures définis.

Quand on ne prend aucune précaution spéciale pour les réductions au four électrique, la composition des masses fondues peut varier énormément. S'il s'agit d'avoir un carbure défini, on met en présence de l'oxyde non seulement le carbone nécessaire à la mise en liberté du métal, mais encore celui qui est nécessaire à la carburation de ce métal, et on limite la durée de chauffage au strict nécessaire pour que le carbone des électrodes ou des creusets ne vienne pas se dissoudre dans le carbure formé.

M. MOISSAN a fait ressortir à maintes reprises les nuances des difficultés plus ou moins grandes de réduction et de carburation ; chaque produit nécessite un débit de force électrique approprié pendant un temps déterminé.

Ainsi, avec de faibles courants, M. Troost avait obtenu un carbure de zirconium  $C^2Zr$  ; en augmentant le courant, tout en diminuant le temps, M. MOISSAN a obtenu le carbure plus simple  $CZr$ . Un exemple bien plus typique est la réduction de l'acide titanique ; voici un tableau qui montrera la variété des effets observés.

Ampères	Volts	Durée	Résultat :	Appareil
100	50	»	Oxyde bleu fondu	
350	70	»	Azoture fondu	
1.200	70	»	Carbure TiC	Four à tube
1.000	70	15'	Tit. à 15,3 0/0 de C	Creuset
1.200	70	12'	Tit. à 11,2 0/0 »	»
1.000	60	12'	Tit. à 8,2 0/0 »	»
1.100	70	10'	Tit. à 7,7 0/0 »	»

Enfin avec 2.000 ampères et 60 volts pendant 9 minutes, on peut décarburer partiellement le carbure de titane par l'acide titanique et en abaisser la teneur en carbone jusqu'à 2 p. 100. (TiC contient 19,36 p. 100 de C). Une complication aussi grande dans les réactions est rare.

La durée de chauffage doit être limitée parce que certains carbures sont dissociables à haute température et en la prolongeant on enrichit le plus souvent le carbure en carbone qui s'y dissout, le métal se volatilisant pour agir dans les parties moins chaudes sur l'oxyde de carbone qui se dégage.

L'emploi du four électrique a permis à M. MOISSAN de préparer par réduction d'oxydes ou de carbonates, les carbures de :

Li — Ca, Sr, Ba, — Al — Ce, Nd, Pr, Sm — Ti, Zr,  
Th, — Va, — Mo, W, — Ur, Cr, Mn.

M. LEBEAU a préparé de la même façon le carbure de glucinium ; M. PETERSSON, les carbures de lanthane et d'yttrium ; M. TROOST et M. WILLIAMS, des carbures respectifs de zirconium et de tungstène différents de ceux de M. MOISSAN.

Enfin M. MOISSAN, seul ou avec des collaborateurs, a préparé quelques carbures doubles en prenant comme point de départ deux oxydes ou un oxyde et un métal déjà isolé.

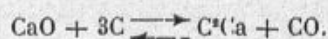
Le four électrique ne permet pas d'obtenir les carbures de sodium, potassium, rubidium, césium, bien que la réduction ait lieu ; la température, trop élevée, détruit ces carbures. Par contre, il est fort vraisemblable que ces carbures se forment quelque peu par un autre processus dans les réactions ordinaires de préparation de



ces métaux effectuées à plus basse température : le fait sera rapporté à propos du carbure de potassium.

La marche des réactions au four électrique n'a encore été étudiée que qualitativement, si l'on peut dire, car il n'est pas facile de saisir les réactions effectuées à ces hautes températures. M. MOISSAN a fait cependant à ce sujet quelques remarques, principalement à propos de la préparation du carbure d'aluminium par réduction de son oxyde et de la dissociation des carbures de lithium, de calcium, de magnésium et des métaux alcalins ; nous en reparlerons plus loin.

Signalons seulement les expériences de M. V. ROTHMUND sur la formation du carbure de calcium. D'après ROTHMUND (1), la formation de ce carbure par la chaux et le carbone n'a lieu qu'au-dessus d'une certaine température voisine de 1.620°, sous une pression d'oxyde de carbone d'un cinquième atmosphère et elle est réversible.



On peut démontrer expérimentalement la transformation du carbure en chaux et carbone en faisant passer de l'oxyde de carbone ; au contraire, si l'on balaye l'atmosphère au moyen d'un courant de gaz inerte, la formation de carbure apparaît à une température plus basse.

### III. — ACTION DU CARBONE SUR LES HYDRURES ET AZOTURES

Quand le métal s'unit directement avec le carbone, son hydrure dissociable réagit aussi, puisque cela revient à faire réagir le métal sur le carbone en présence d'hydrogène : il en est ainsi avec les hydrures de lithium et de calcium.

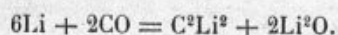
Quelques azotures sont de même décomposés par le carbone, mais le plus souvent il se fait du cyanure en même temps (MACHENNE).

(1) *Zeit. anorg. Chem.*, **31**, 136 [1902. *Bull.* (3), **28**, 980].

#### IV. — ACTION DES MÉTAUX SUR LES OXYDES DU CARBONE

Quelques métaux très avides d'oxygène déplacent le carbone de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique; en même temps, ils peuvent fixer une certaine dose de carbone.

Le lithium réagit presque théoriquement selon l'équation (GUNTZ) :



Le potassium réagit beaucoup plus irrégulièrement, parce qu'il se combine presque intégralement pour former le composé COK, mais un peu d'acétylure se forme toujours à côté de cette substance; suivant M. BERTHELOT, cette réaction se fait aussi entre le potassium et son carbonate, de sorte qu'il suffit de chauffer dans un gaz inerte du potassium, qui, par exposition à l'air, s'est recouvert d'une croûte de carbonate, pour avoir un métal dont la décomposition par l'eau fournit de l'hydrogène contenant de l'acétylène.

Le calcium agit comme le lithium sur l'oxyde de carbone et le gaz carbonique (MOISSAN); il en est sans doute de même du strontium et du baryum.

L'aluminium décompose aussi le gaz carbonique et l'oxyde de carbone en se carburant (GUNTZ).

Enfin beaucoup de métaux (fer, et congénères), prennent à ces gaz une certaine dose de carbone et se cimentent.

Mais ce sont là des formations et non des préparations, le carbure se trouvant souillé de l'oxyde dont il ne peut guère être séparé dans la plupart des cas.

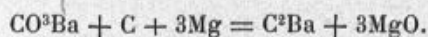
#### V. — ACTION SIMULTANÉE DU CHARBON ET D'UN MÉTAL TRÈS OXYDABLE SUR UN OXYDE

Quelques métaux, parmi lesquels le magnésium et l'aluminium sont de l'emploi le plus pratique, sont capables de décomposer nombre d'oxydes en raison de leur grande chaleur d'oxydation; ils décomposent aussi certains carbonates en mettant le carbone à nu;



si le métal déplacé est carburable et si le carbure formé est stable à la température de réaction, il se forme toujours un peu de carbure métallique. Le phénomène est facile à constater avec les carbonates alcalino-terreux.

On améliore considérablement le rendement en ajoutant au mélange une dose déterminée de carbone ; ainsi M. MAQUENNE obtient un mélange riche en carbure de baryum en faisant réagir le magnésium sur le carbonate de baryum mêlé de charbon :



Ces réactions faites avec le magnésium ou l'aluminium sont souvent assez vives pour qu'il suffise de les amorcer en un point pour que la réaction se propage dans toute la masse.

Mais comme les précédentes, elles donnent naissance à des oxydes, magnésié ou alumine, que l'on ne peut séparer du carbure engendré. Elles sont inutilisables pour avoir des produits purs si le carbure ne peut être fondu ; leur rapidité d'exécution constitue, par contre, une méthode fort démonstrative du pouvoir réducteur des métaux utilisés et de l'affinité du métal séparé pour le carbone.

Cette méthode pourrait évidemment être étendue à des oxydes variés mêlés de charbon (fer, manganèse, chrome, etc.). Mais elle a plutôt son intérêt dans la préparation de ces métaux sans charbon (aluminothermie).

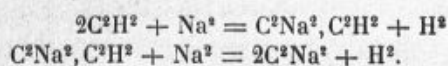
#### VI. — ACTION DES MÉTAUX SUR LES GAZ HYDROCARBONÉS

Tous les métaux carburables par cémentation (fer, manganèse, uranium, etc.) chauffés dans un gaz hydrocarboné à température suffisante se carbureraient, mais la réaction perdrait son caractère simple, car elle ne se passerait guère qu'à une température où le gaz hydrocarboné serait décomposé et elle se réduirait à une simple action du carbone.

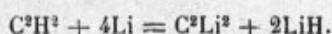
Certains métaux, par contre, décomposent les carbures d'hydrogène à une température assez basse pour que la réaction puisse être formulée avec certitude. Il y a deux cas à distinguer : le métal ne

s'unit qu'au carbone ou bien il s'unit à la fois au carbone et à l'hydrogène.

Le premier cas est présenté par le potassium, le sodium et le magnésium vis-à-vis de l'acétylène, avec cette circonstance remarquable pour le sodium et le potassium, que la substitution du métal à l'hydrogène peut se faire en deux temps (BERTHELOT).



Le lithium et le calcium sont dans le second cas; ils donnent à la fois un hydrure et un carbure (GUNTZ, MOISSAN).



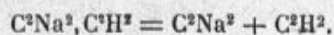
Ces différences sont attribuables à ce que les hydrures de calcium et de lithium sont stables, tandis que les hydrures de potassium et de sodium ne le sont pas.

L'affinité du lithium et du calcium pour l'hydrogène est même si vive qu'ils décomposent l'éthylène en gardant tout l'hydrogène sous forme d'hydrure. Le méthane est aussi décomposé, mais moins régulièrement.

On n'a guère étendu ces réactions à d'autres métaux, mais il est vraisemblable que le baryum et les métaux rares les présenteraient.

#### VII. — DÉCOMPOSITION D'ACÉTYLURES ACÉTYLÉNIQUES OBTENUS DIRECTEMENT OU INDIRECTEMENT

La réaction type de ce genre, c'est l'action de la chaleur sur l'acétylène monosodé  $\text{C}^2\text{HNa}$ , bien étudiée par M. MATIGNON. Ce corps, que M. MOISSAN considère comme un acétylure acétyléni-que  $\text{C}^2\text{Na}^2, \text{C}^2\text{H}^2$ , et qui résulte de l'action d'un excès d'acétylène sur le sodium se décompose vers  $200^\circ$ , en acétylène et carbure de sodium.



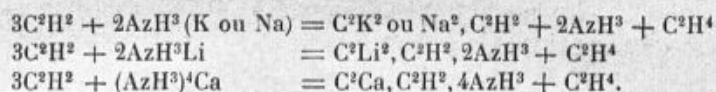
Outre les faits que nous rapporterons plus spécialement à propo



du carbure de sodium, il faut rapporter ici les observations de M. MOISSAN relatives aux formations et aux décompositions de ces acétylures acétyléniques.

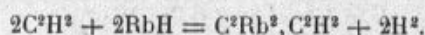
M. BERTHELOT chauffait assez fort pour obtenir l'acétylène monopotassé ; M. MATIGNON opérait à 180° avec le sodium ; M. MOISSAN a montré que le potassium réagissait à froid, le sodium vers 50° et au-dessus, et même à 15° sous pression (1).

Il a encore trouvé que les métaux-ammoniums dissous dans l'ammoniac réagissaient sur l'acétylène en donnant un acétylure acétylénique, de l'ammoniac et de l'éthylène avec le sodium, le potassium, le césium et le rubidium et un acétylure acétylénique ammoniacal avec le lithium et le calcium ; exemples :



Les carbures acétyléniques alcalins se dissocient facilement sous l'influence de la chaleur ; le carbure complexe de lithium se dissocie dans l'air ou l'hydrogène ; le carbure calcique enfin, à 150°. On a ainsi des carbures préparés à basse température.

En faisant réagir enfin l'acétylène sur les hydrures de potassium, rubidium, césium et calcium à 100°, on obtient aussi des acétylures acétyléniques avec départ d'hydrogène :



Le sodium réagit très lentement.

Les carbures de césium et de rubidium n'ont été préparés qu'en passant par les ammoniums et hydrures correspondants.

#### VIII. — ACTION DE L'ACÉTYLÈNE SUR QUELQUES OXYDES

L'acétylène joue, avec les oxydes de cuivre, d'argent, de mercure et d'or, le rôle d'un véritable acide en formant des acétylures avec élimination d'eau. Exemple :



1) MOISSAN, *C. R.* 127, 911.

On peut ainsi faire les carbures de ces métaux; le plus souvent on n'opère pas sur les oxydes eux-mêmes, mais sur des combinaisons ammoniacales de sels (BERTHELOT, KEISER, etc.). On obtient souvent aussi une combinaison du carbure avec le sel employé, principalement avec les sels oxygénés (Voyez p. 122).

#### IX. — DOUBLE DÉCOMPOSITION ENTRE LE CARBURE DE CALCIUM ET LES OXYDES

Le carbure de calcium est parmi tous les carbures celui qui coûte le moins cher et son métal possède une chaleur d'oxydation très élevée. M. MOISSAN l'a utilisé comme matière première pour réduire des oxydes et carburer le métal déplacé quand il est carburable. Il a ainsi obtenu les carbures d'aluminium, de manganèse, de chrome, de molybdène, de tungstène et de titane, en opérant au four électrique (1). La réaction générale est



D'autres carbures pourraient évidemment concourir à des réactions similaires, mais leur prix serait beaucoup plus élevé.

#### Propriétés physiques.

**Aspect.** — Les carbures métalliques sont tous des solides, dont l'aspect permet un classement en deux groupes :

Les uns ressemblent à des métaux, comme la fonte ressemble au fer; ce sont de véritables fontes métalliques, de composition définie.

Les autres ressemblent aux sels halogénés et aux sulfures et comme eux ils présentent des colorations variées : les carbures alcalins, alcalino-terreux, celui d'argent, ceux de mercure sont blancs; celui d'aluminium et celui d'or sont jaunes; la même teinte est encore présentée par les carbures des métaux des terres rares,

(1) 1897. MOISSAN. *C. R.* **125**, 839 [1898. *Bull.* (3) **19**, 870].



mais il est possible que, comme pour le carbure de calcium, teinte soit altérée par des traces de matières étrangères; le carbure de cuivre est rouge.

La plupart sont cristallisés. Ceux qui n'ont pas l'éclat métallique, vus sous une faible épaisseur, sont transparents. Les carbures de cuivre, d'argent, d'or et de mercure sont amorphes.

**Dureté.** — Parmi les fontes, il en est de très dures, principalement celles dont le métal possède quelque tendance aux propriétés métalloïdiques : le carbure de titane raye le diamant tendre; le carbure de tungstène  $CW^2$  et le carbure double  $C^7Cr^9W^2$  rayent le corindon; les carbures de fer et de chrome  $C^2FeCr^3$  et  $C^3Fe^7Cr^2$  sont aussi durs que la tourmaline; de nombreux carbures  $CGl^2$ ,  $CZr$ ,  $CVa$ ,  $CCr^4$ ,  $C^2Cr^3$ ,  $C^3Ur^2$  rayent le quartz; les carbures  $C^2Zr$ ,  $C^7Fe^9Cr^6$  et  $C^2Fe^6W^6$  ne rayent plus le quartz, mais le verre; enfin, le carbure de fer  $CFe^3$  raye l'apatite.

Cette dureté est jointe presque toujours à une grande fragilité : la plupart des carbures se laissent écraser et pulvériser facilement. C'est aux carbures ou aux carbures doubles que les métaux doivent leur augmentation de dureté.

**Densité.** — Les métaux très légers : lithium, sodium, calcium, glucinium, forment des carbures dont la densité est supérieure à celle du métal. Tous les autres (dont la densité a été fournie) forment des carbures dont la densité est plus faible que celle du métal. Il semble que tout métal dont la densité est inférieure à 2 forme un carbure plus dense que le métal. Si l'on suppose que le carbone soit pris sous la forme de graphite de densité 2,2, on se rend facilement compte que la contraction résultant de l'union des composants est parfois considérable; dans le cas des carbures de lithium et de sodium, le volume du carbure est même moindre que celui du métal seul. Par contre, le carbure de mercure se formerait avec une dilatation considérable; le carbone y occupe le volume 11 des composés organiques proprement dits; quelques autres carbures dont celui d'aluminium et peut-être celui d'uranium se font aussi avec dilatation si l'on suppose le carbone intégrant comme graphite.

Voici d'ailleurs un tableau des densités et volumes moléculaires des divers carbures des métaux dont on connaît les densités; dans

une dernière colonne est la contraction calculée d'après la formule.

$$C = \frac{\text{Volume des composants} - \text{Volume du composé}}{\text{Volume des composants}}$$

Enfin, dans l'avant-dernière, on a exprimé le volume qui reste pour un atome de carbone, après que du volume du composé on a retranché le volume du métal constituant le carbure.

$$V_c = \frac{\text{Volume du carbure} - \text{Volume du métal}}{\text{Nombre d'atomes de carbone}}$$

FORMULE du CARBURE	DENSITÉS		VOLUME		V <sub>c</sub>	C
	du Carbure	du Métal	du Carbure	du Métal		
C <sup>2</sup> Li <sup>2</sup>	1,65	0,59	23,0	23,7	— 0,35	0,335
C <sup>2</sup> Na <sup>2</sup>	1,575	0,97	44,4	47,4	— 1,50	0,238
C <sup>2</sup> Ca]	2,2	1,85	29,0	24,6	3,7	0,108
CGI <sup>2</sup>	1,9	4,73 (1)	15,87	10,5	5,37	0,005
C <sup>2</sup> Ce	5,23	6,7	31,2	20,7	4,75	0,013
C <sup>2</sup> Th	8,96 (3)	10,92	28,6	21,2	3,7	0,109
CTi	4,25	4,87 (2)	14,63	10,3	4,33	0,008
CMo <sup>2</sup>	8,9	9,01	22,9	21,3	1,6	0,144
CW	15,7	18,7	12,48	9,84	2,64	0,183
CW <sup>2</sup>	16,06	18,7	23,6	19,69	3,9	0,061
C <sup>2</sup> Cr <sup>3</sup>	5,62	6,92	32,2	22,7	4,74	0,042
CCr <sup>4</sup>	6,75	6,92	32,8	30,3	2,5	0,083
CFe <sup>3</sup>	6,94 à 7,07	7,2	25,7	23,3	2,4	0,107
CMn <sup>3</sup>	6,9	7,2	24,6	22,9	2,7	0,132
C <sup>3</sup> Al <sup>4</sup>	2,36	2,56	61,0	42,2	6,3	— 0,042
C <sup>3</sup> Ur <sup>2</sup>	11,28	18,4	45,7	26,1	6,53	— 0,074
C <sup>2</sup> Hg	5,99 (4)	13,59	37,4	14,7	11,35	— 0,461

(1) M. LEBEAU ; d'autres chiffres ont été donnés.  
 (2) A 2 p. 100 de carbone.  
 (3) M. MOISSAN ; M TROOST a donné une autre valeur.  
 (4) Corrigée de l'eau que contient le produit réel.



Ce tableau montre que la place laissée pour un atome de carbone est extrêmement variable. Il est à peu près impossible de chercher à tirer de ces nombres des relations générales, sans y mettre de la fantaisie; tout au plus, peut-on remarquer que les contractions relatives à certains carbures à aspect de fontes, carbures de molybdène, tungstène, chrome, manganèse et fer sont approximativement du même ordre, les atomes de carbone y étant censés occuper des volumes assez comparables, allant de 1,6 à 2,7 environ.

**Magnétisme.** — Le carbure de fer est magnétique et il communique cette propriété à quelques carbures doubles dont il fait partie, mais non pas à tous. Le carbure de tungstène et de fer  $C^5Fe^6W^6$  est attirable à l'aimant; les carbures de fer et chrome, de fer et de molybdène ne le sont pas.

### Propriétés chimiques.

**Chaleurs de formation.** — On ne connaît la chaleur de formation que d'un nombre assez restreint de carbures métalliques; mais comme ce sont celles de carbures forts différents, la connaissance de ces valeurs est suffisante pour donner une idée des propriétés thermochimiques des carbures ou tout au moins apporter des explications de leurs propriétés. Voici ces chaleurs de formation par le carbone diamant et le métal dans son état actuel :

$C^2Li^2$	. . . . .	+ 11Cal,6
$C^2Na^2$	. . . . .	— 8,8
$C^2Ag^2$	. . . . .	— 85,15
$C^2Ca$	. . . . .	+ 6,25
$CMn^3$	. . . . .	+ 9,9
$C^3Al^4$	. . . . .	244,9 + 2 $\epsilon$ (1)

Il est vraisemblable que les carbures alcalins de potassium, rubidium, césium auraient des chaleurs de formation en relation avec

(1) Chaleur de transformation de l'alumine anhydre en alumine hydratée ( $\epsilon = - 13$  calories environ).

celle du carbure de sodium ; de même pour les carbures de strontium et de baryum comparés au carbure de calcium ; les carbures de cuivre, de mercure et d'or, comparés au carbure d'argent ; ces déductions étant tirées des similitudes de réactions de formation ou de décomposition que nous ferons ressortir plus loin aussi bien que de l'étude individuelle des divers carbures.

**Action de la chaleur.** — Les carbures de cuivre (cuivreux et cuivrique), d'argent, d'or et de mercure sont décomposables avec explosion par l'application brusque de la chaleur. Le choc les décompose également. Ce fait est bien en relation avec la grande endothermicité du carbure d'argent et rend probable celle des autres carbures qui partagent cette propriété (QUET, BÖTTGER, BERTHELOT, etc.).

Les carbures alcalins, sauf celui de lithium, se décomposent en métal et carbone lorsqu'on les chauffe au rouge. Les carbures de magnésium, lithium et calcium se décomposent à des températures croissantes pouvant atteindre pour le dernier la température du four électrique. Le carbure d'aluminium perd aussi son aluminium au four électrique (MOISSAN).

Le carbure de fer chauffé au-dessous de 1.000° se décompose partiellement en carbone et fer moins carburé analogue à la fonte blanche, tandis que le carbure de manganèse paraît stable.

L'action de la chaleur sur les carbures autres que ceux dont il vient d'être question n'a pas été étudiée spécialement ; leur obtention au four électrique témoigne de leur stabilité aux hautes températures.

**Réactions chimiques.** — On trouvera dans des tableaux placés à la suite de chaque groupe l'action des divers corps sur les carbures. Nous passerons donc rapidement sur la plupart de ces actions ; nous nous étendrons seulement un peu plus sur celles de l'eau et des acides qui nous permettront d'établir une classification.

**Action des éléments.** — Le fluor attaque presque tous les carbures à la température ordinaire ; pour quelques-uns pourtant, il faut chauffer un peu.

Le chlore, le brome et l'iode agissent quelquefois à la température ordinaire mais le plus souvent il faut élever la température : on obtient ainsi les chlorures, bromures et iodures des métaux avec



séparation de carbone. Si le sel halogéné est volatil ou soluble, l'opération peut servir à doser le carbone.

L'oxygène à température souvent voisine du rouge change la plupart des carbures en oxyde métallique et anhydride carbonique ou carbonate. Il peut être remplacé par les oxydes d'azote comme comburants.

Le soufre donne des sulfures et du charbon et parfois du sulfure de carbone; le sélénium a été rarement mis en réaction; il faut toujours chauffer.

L'azote agit sur quelques carbures dont le métal est avide d'azote; il déplace en ce cas le carbone; mais inversement il est lui-même déplacé dans d'autres cas.

L'action du phosphore et de l'arsenic a été éprouvée dans quelques circonstances.

Le bore et le silicium n'ont été examinés que rarement. Signalons principalement le déplacement du carbone par ces éléments dans la fonte en fusion. Dans le cas du bore employé en excès, le carbone vient cristalliser au-dessus de la fonte sous forme de graphite. Dans le cas du silicium, le carbone est également séparé comme graphite, mais le déplacement est incomplet et il reste un mélange de siliciure et de carbure de fer (MOISSAN).

**Action des acides.** — Les hydracides gazeux attaquent beaucoup de carbures; avec les carbures acétyléniques très endothermiques, il peut y avoir explosion; il en est de même de quelques carbures alcalins; avec la plupart des autres, il faut chauffer; cette action n'a pas été d'ailleurs étudiée bien systématiquement.

L'hydrogène sulfuré a été mis en jeu assez rarement. Son action se rapproche de celle du soufre si la température est un peu élevée. Il donne naissance à des sulfures.

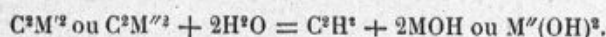
Parmi les acides oxygénés, l'acide sulfurique concentré et chaud réagit ordinairement comme oxydant en passant à l'état de gaz sulfureux; l'acide azotique fumant présente souvent une inertie remarquable, alors que l'acide étendu se comporte soit comme oxydant, soit comme véhicule d'eau.

*L'ammoniaque* se conduit sensiblement comme l'azote, la température à laquelle elle agit étant toujours relativement élevée et presque suffisante pour la décomposer.

**Action de la potasse fondue et des sels oxydants fondus.** — Bien peu de carbures résistent à ces réactifs employés soit isolément, soit simultanément. Les réactions sont parfois assez vives pour qu'il y ait incandescence.

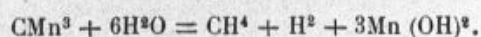
**Action de l'eau.** — M. MOISSAN, après avoir préparé des carbures avec des métaux les plus divers, a fait ressortir les différences qu'ils présentent vis-à-vis de l'eau liquide (1).

Les carbures alcalins et alcalino-terreux du type  $C^2M'^2$  ou  $C^2M''2$  sont décomposés par l'eau en hydroxyde et acétylène :

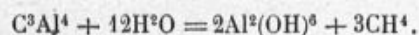


Les carbures des terres rares du type  $C^2M'''$  et  $C^2M''''$  (thorium) sont décomposés d'une façon complexe : il se fait beaucoup d'acétylène, un peu d'éthylène et du méthane (voir le tableau de la p. 68) en même temps qu'une fraction plus ou moins considérable de carbures non gazeux.

Le carbure d'uranium  $C^3Ur^3$  donne beaucoup de carbures solides ou liquides ; il n'y a plus d'acétylène mais du méthane, de l'hydrogène et de l'éthylène. Avec le carbure de manganèse  $CMn^3$ , on n'a plus que de l'hydrogène et du méthane exactement suivant l'équation attendue :



Les carbures d'aluminium et de glucinium ne donnent que du méthane :



Enfin les carbures de molybdène, de tungstène, de chrome, etc., ne décomposent pas l'eau ; ce sont des carbures à aspect métallique tandis que tous les autres, sauf le carbure d'uranium, sont à aspect salin.

Pour compléter ces résultats de M. MOISSAN, il faut ajouter que le

(1) *Le Four électrique.*



carbure de fer appartient à la catégorie des fontes inattaquables par l'eau, pendant que les carbures de cuivre, d'argent, d'or et de mercure doivent être placés dans la catégorie des carbures à aspect salin inattaquables par l'eau.

Toutes ces réactions ont une variation progressive. En les combinant avec l'action des hydracides étendus, on arrive à une classification satisfaisante que nous donnons plus loin et qui ne laisse aucun vide.

**Action des hydracides étendus.** — Pour les carbures alcalins et alcalino-terreux elle ne diffère pas de l'action de l'eau. Pour les carbures des terres rares, elle ne change guère que les proportions relatives ou absolues des gaz formés et encore assez peu.

Par contre, le carbure de fer (et de chrome) et les carbures de cuivre, d'argent, d'or et de mercure qui n'étaient pas décomposables par l'eau le sont par l'acide chlorhydrique : le premier, suivant une réaction complexe, les derniers en donnant de l'acétylène. Enfin, le carbure de manganèse, qui donnait avec l'eau du méthane et de l'hydrogène, donne avec l'acide chlorhydrique des carbures de toutes sortes comme le carbure de fer.

Si l'on tient compte de ces deux réactions, on arrive à une classification où tous les groupes s'enchaînent les uns aux autres au moins par une propriété commune, soit vis-à-vis de l'eau, soit vis-à-vis de l'acide chlorhydrique.

Tout d'abord on peut faire deux grands groupes d'après l'aspect : carbures à aspect de fonte, carbure à aspect de sels.

Dans chacun de ces groupes on peut faire deux subdivisions suivant que l'eau ainsi que l'acide chlorhydrique les décompose ou non. Enfin, la nature des gaz formés permet dans tous les cas de nouvelles subdivisions. Il y aura lieu de remarquer notamment que la transition du groupe des terres rares au groupe des fontes se fait très naturellement par le thorium qui donne les mêmes carbures gazeux que les terres rares, plus de l'hydrogène et par le carbure d'uranium où l'acétylène est supprimé (ou presque nul) ; de là on passe au manganèse qui diffère de l'uranium en ce que l'éthylène est supprimé. Du manganèse on se rattache au fer tant par la similitude des formules que par la similitude des réactions avec l'acide chlorhydrique et ainsi de suite ; on trouve toujours un lien

qui s'affirme encore mieux ici par la formation simultanée de carbures non gazeux.

La réunion des extrêmes fait assez bien des carbures de cuivre, d'argent, d'or et de mercure aux carbures alcalins, si l'on envisage l'action des hydracides qui fournissent de l'acétylène, comme avec les carbures alcalins, tandis que ce même groupe se rattache en sens inverse aux fontes, si l'on envisage l'action de l'eau qui est nulle.

Classification. — On a ainsi les subdivisions suivantes :

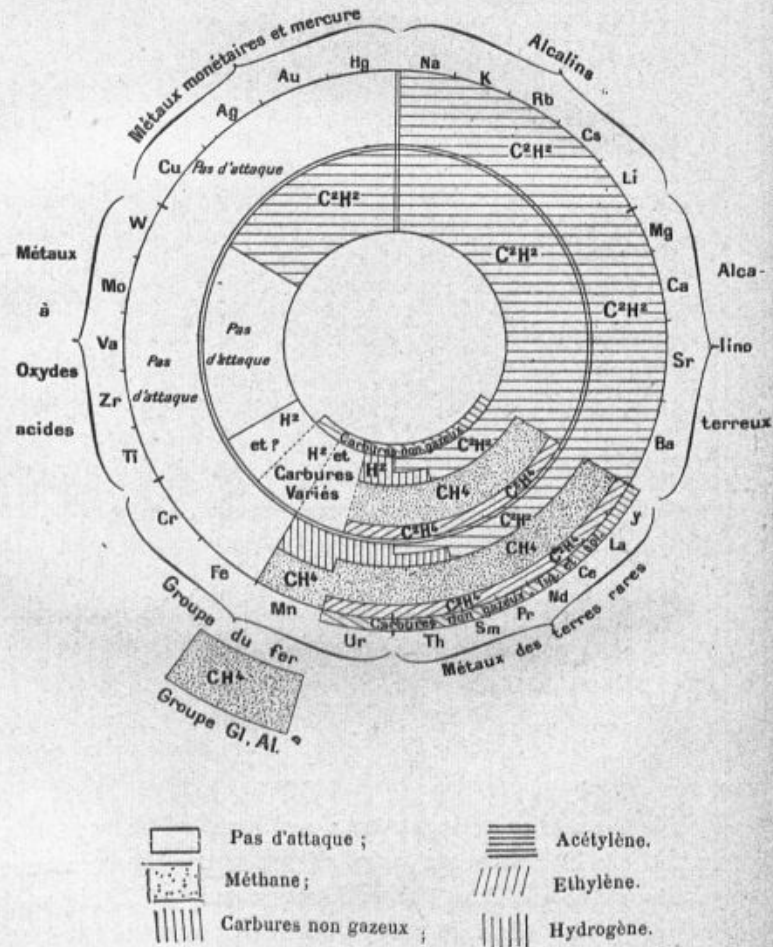
	Action de l'eau	Action de HCl dissous	
Aspect de sels	Acétylène	Acétylène	<i>Alcalins.</i>
	Acétylène	Acétylène	<i>Alcalino-terreux.</i>
	Acétylène	Comme H <sup>2</sup> O	} <i>Métaux des terres rares.</i>
	Ethylène		
	Méthane		
Carb. sol. et liq.			
	Id + hydrogène. Th.	Comme H <sup>2</sup> O	
Aspect de fontes	Ethylène	} Comme H <sup>2</sup> O	} <i>Groupe du fer</i>
	Hydrogène		
	Méthane		
	Carb. sol. et liq. Ur.		
	Hydrogène	} Carbures complexes	
Méthane. Mn			
	Rien. Fe. Cr.		
	Rien . . . . .	Rien	} <i>Fontes inattaquables par HCl</i>
Aspect de sels	Rien . . . . .	Acétylène	
	Méthane. Al. Gl. .	Méthane. Al. Gl.	<i>Al. Gl.</i>

On peut mieux faire ressortir tous ces liens en disposant les métaux le long de deux couronnes concentriques, l'une externe, concernant l'action de l'eau, l'autre interne concernant l'action de l'acide chlorhydrique étendu. Les produits de décomposition gazeux



sont indiqués en tirant une ligne radiale. En tournant autour du cercle, on a une transformation progressive de la nature des gaz formés. L'aluminium et le glucinium difficiles à placer ont été juxtaposés au manganèse et au fer avec lesquels l'aluminium a tant de points de contact.

*Classification des carbures d'après l'action de l'eau et de l'acide chlorhydrique étendu.*



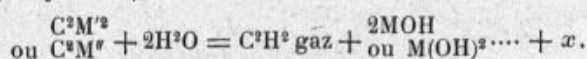
Aux chapitres que cette classification nous donne nous en ajouterons deux autres concernant : 1° les carbures complexes de tous ordres et enfin 2° les carbures ou les fontes mal définis ou non encore isolés.

Avant de passer à l'étude individuelle des carbures, nous devons insister encore sur ces décompositions par l'eau ou les acides.

Peut-on les faire cadrer avec les déterminations thermochimiques connues aussi bien qu'on peut le faire avec les sulfures, chlorures, bromures et autres sels ?

M. BERTHELOT a consacré un mémoire à ce sujet et fait des observations fort intéressantes sur le mécanisme des réactions considérées. De la discussion, il résulte que le type du carbure une fois conservé par rapport à un carbure d'hydrogène considéré comme générateur, la réaction tend à dégager le plus de chaleur possible, ce qui se traduit sensiblement par les diverses réactions observées (1).

Soient d'abord les acétylures alcalins, alcalino-terreux et ceux de métaux monétaires. On a, en appelant  $q$  la chaleur de formation du carbure,  $r$  la chaleur de formation de  $2\text{MOH}$  ou  $\text{M}(\text{OH})_2$  l'oxyde hydraté (s'il y a lieu) :



Et  $x = -58,1 + r - q - 138 = r - q - 196$  Cal, 1, si l'acétylène est gazeux;  $x = r - q - 190,8$  si l'acétylène est dissous. Bref, suivant les cas on a :

$$\begin{array}{l} x > 0, \text{ si } r - q > 196,1 \\ x > 0, \text{ si } r - q > 190,8. \end{array}$$

Or cette condition est manifestement remplie si l'on considère le lithium, le sodium et le calcium pour lesquels on a respectivement :

$$\begin{array}{lll} q_{\text{Li}} = 11,6 & r_{\text{Li}} = 224,6 & \text{ou } r - q = 211 \text{ Cal} \\ q_{\text{Na}} = 8,8 & r_{\text{Na}} = 223,0 & r - q = 233,8 \\ q_{\text{Ca}} = 6,25 & r_{\text{Ca}} = 229,1 & r - q = 212,95 \end{array}$$

(1) 1901, *C. R.*, **132**, 281 (Aussi in *Les carbures d'hydrogène*, I, 399.



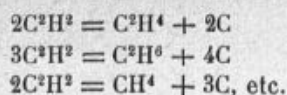
Mais elle ne l'est plus pour le carbure d'argent :

$$q_{Ag} = -87,15 \quad r_{Ag} = 7 \quad \text{ou} \quad r - q = 94,15$$

En fait, les premiers sont décomposés par l'eau froide, avec production d'acétylène et d'hydroxyde alcalin ou alcalino-terreux et il en est de même pour les autres métaux des mêmes familles ; au contraire, le carbure d'argent n'est pas attaqué par l'eau (non plus que les carbures de cuivre, d'or et de mercure) et c'est l'acétylène qui réagit sur l'oxyde pour engendrer le carbure. Mais si l'on fait intervenir l'acide chlorhydrique, c'est l'acide qui est décomposé et non l'eau ; c'est un chlorure qui se forme et non l'oxyde et les différences des chaleurs de formation sont suffisamment changées pour que l'acétylène se dégage avec ces derniers carbures.

On trouvera ce côté de la question longuement traité au carbure d'argent. Rappelons seulement que ce qui s'applique à l'acide chlorhydrique ne doit pas être étendu aux oxacides ; c'est l'acétylène qui décompose leurs sels, mais avec cette complication que le carbure formé fixe une fraction de ce sel en donnant de véritables combinaisons doubles que l'on peut considérer comme des sels de radicaux spéciaux (Voyez p. 122).

Cependant la décomposition de tous ces corps par l'eau avec production non d'acétylène, mais de ses polymères ou de charbon et d'hydrogène soit libre, soit reporté en partie sur une fraction de l'acétylène pour faire de l'éthylène, de l'éthane ou du méthane serait exothermique en vertu de la grande chaleur dégagée dans ces polymérisations ou réductions et dans la destruction de la molécule fortement endothermique de l'acétylène. On pourrait par exemple au lieu de  $C^2H^2$  avoir :

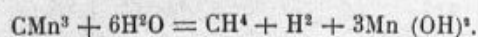


Mais ces réactions exigent la séparation du carbone libre par une réaction en milieu aqueux : c'est un fait dont il n'existe pas d'exemple démontré. Pourtant nous verrons qu'on a indiqué que le carbure d'or bouilli avec l'eau se scinde en charbon et or ; c'est là

une réaction qui devrait être vérifiée et qui ne rentre d'ailleurs pas dans le cadre de celles que nous considérons, en ce sens que l'eau n'entre pas dans l'équation. Enfin, les décompositions des carbures alcalins ou alcalino-terreux peuvent avoir lieu avec séparation de charbon (?) ou formation de carbures condensés dans des circonstances où l'on met assez peu d'eau en présence pour qu'il y ait des échauffements considérables, voire même incandescence. Ce ne sont plus évidemment des réactions régulières.

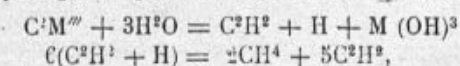
Dans certains cas, pourtant, on peut perturber les réactions en ajoutant des réducteurs. Ainsi l'acétylure cuivreux avec le zinc et l'eau dégage de l'éthylène; la décomposition a lieu dans ce cas, parce que la fixation de l'hydrogène dégage 43Cal,5 plus que sûrement suffisantes pour compenser la décomposition en oxyde cuivreux et acétylène. De même les sels chromeux fixent l'acétylène en donnant quelque acétylure (ou carbure) et laissent ultérieurement dégager de l'éthylène en se changeant en sels chromiques. On ne fait évidemment ici que surajouter au type initial sans en changer le modèle fondamental.

Le carbure d'aluminium  $C^3Al^4$  en se changeant en méthane dégage le plus de chaleur possible, tout en laissant subsister le type de la combinaison primitive. De même pour le carbure de manganèse  $CMn^3$  qui se change en hydrogène et méthane : absolument comme si l'excès de manganèse sur la formule  $CMn^2$  décomposait l'eau pour son propre compte :



Ici, l'excès d'hydrogène ne saurait apporter de changement, le méthane étant le plus hydrogéné des carbures. La réaction est intéressante en ce que le carbure sursaturé de métal réagit de façon normale.

Mais il n'en est pas toujours de même. Ainsi les carbures des terres rares à métaux trivalents qui ont pour formule  $C^2M'''$  devraient, s'ils se comportaient comme acétylures à excès de métal donner de l'acétylène dont une fraction s'hydrogénerait sous l'influence de l'hydrogène que produit l'excès de métal :

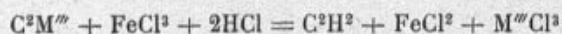




c'est-à-dire donner un mélange de gaz contenant 28,5 p. 100 de méthane et 71,5 p. 100 d'acétylène ; l'expérience montre qu'il n'en est ainsi qu'approximativement ; il se fait aussi de l'éthylène et des carbures d'hydrogène plus condensés ; cependant on peut voir dans le tableau de la p. 68 que la réaction suit en grande partie le cours prévu.

Les perturbations proviennent sans doute de l'état solide et hétérogène (1) des masses de carbure, d'où résultent des échauffements locaux qui modifient le cours des réactions en provoquant des polymérisations des carbures d'hydrogène et des degrés d'oxydations inégaux de l'oxyde formé simultanément, lequel réagit dès lors comme un hydrogénant d'intensité variable.

On peut d'ailleurs volontairement modifier la nature des gaz formés ; de même que M. BERTHELOT change l'acétylène du carbure cuivreux en éthylène par adjonction d'un hydrogénant, de même on peut, en ajoutant un oxydant à un carbure, tel que le carbure de cérium, annihiler en grande partie le pouvoir réducteur de l'excès de métal par rapport à la formule d'un acétylure et obtenir par conséquent un gaz plus riche en acétylène. J'ai fait à cet égard quelques essais sur les carbures de cérium et de lanthane décomposés par l'acide chlorhydrique en présence de chlorure ferrique. La réaction prend nettement l'allure suivante :



On constate après réaction qu'une portion du sel ferrique s'est changée en sel ferreux et que, par conséquent, l'oxyde inférieur théorique  $M''O$  a porté son effet réducteur sur le sel ferrique au lieu de le diriger sur l'acétylène. On trouvera p. 70 et 73 le détail des résultats.

Ces expériences vérifient remarquablement les opinions de M. BERTHELOT sur la nature des phénomènes présentés par la décomposition des carbures.

Les mêmes explications s'étendent au carbure d'uranium qui

(1) Dans le sens que le refroidissement a pu donner naissance à des cristaux de grosseur variable, attaquables avec des vitesses différentes.

donne, non pas de l'oxyde uranique, mais des oxydes inférieurs en se décomposant.

Au contraire, on s'explique plus difficilement la formation des carbures fort divers rencontrés dans la destruction par les acides des carbures de fer et de manganèse.

Quoi qu'il en soit, tous ces dégagements de gaz et de carbures variés par l'action de l'eau n'ont pas été sans provoquer immédiatement dans l'esprit de leurs observateurs des réflexions sur les phénomènes naturels présentant avec eux quelque analogie ; telle est la production des gaz naturels et des pétroles. Nous citerons quelques opinions qui montreront tout de suite qu'aucun observateur n'a voulu laisser passer l'occasion de faire l'assimilation de la production artificielle des carbures d'hydrogène à la production naturelle et d'assigner aux carbures métalliques un rôle dans la nature.

En 1866, après la découverte des acétylures ou carbures alcalins, que l'eau décompose en acétylène, M. BERTHELOT fit de cette réaction le pivot de réactions génératrices des carbures naturels (1). A cet effet, il suppose que « la masse terrestre, suivant une hypothèse de Daubrée, renferme des métaux alcalins dans son intérieur. L'acide carbonique venant en contact de ces métaux fournira des acétylures ; les mêmes acétylures prendront naissance au contact des carbonates solides. Une fois produits, ces acétylures pourront éprouver l'action de l'eau, se changer en acétylène accompagné d'hydrogène provenant du métal alcalin en excès ».

« L'acétylène subsisterait s'il était soustrait à l'action de la chaleur et de l'hydrogène dégagé simultanément ainsi qu'à celle des autres substances contenues dans la masse. Cette condition n'étant pas réalisée, l'acétylène disparaît bientôt. »

« A sa place on obtient, soit les produits de sa condensation qui se rapprochent des bitumes et des goudrons, soit les produits de la réaction de l'hydrogène sur ces corps déjà condensés, c'est-à-dire des carbures plus hydrogénés. Par exemple, l'hydrogène donne, en présence de l'acétylène, de l'éthylène et de l'hydrure d'éthylène. Une nouvelle réaction de l'hydrogène, soit sur les poly-

(1) *Ann. chim. et phys.* (4), t. 9, 481.



mères de l'acétylène, soit sur ceux de l'éthylène engendrerait des carbures forméniques, ceux-là même qui constituent les pétroles américains, etc. Une diversité presque illimitée dans les réactions est ici possible, selon la température et les corps mis en présence.

« On peut donc concevoir la production par voie purement minérale, de tous les carbures naturels... Cette formation pourra d'ailleurs s'effectuer d'une manière continue parce que les réactions qui lui donnent naissance se renouvellent incessamment. »

Par ces hypothèses, M. BERTHELOT ne prétendait d'ailleurs énoncer que des possibilités géologiques.

Lors de ses études, faites en 1875, sur l'attaque de la fonte blanche et que nous rapportons page 101, CLOEZ (1) obtint toute une série de carbures forméniques qu'il isola et il conclut que « l'identité de ces carbures obtenus par la réaction de composés minéraux sans l'intervention de la vie, vient à l'appui de l'opinion de certains géologues relativement à l'origine des huiles de pétroles ».

Au cas où cette expérience faite avec le concours des acides ne satisferait pas ceux qui craindraient que ces acides n'aient pas de raison de se trouver au voisinage des carbures enfouis dans le sol, CLOEZ présente alors des expériences avec une fonte très riche en manganèse attaquable directement par l'eau avec production d'hydrocarbures huileux (Voyez p. 81-82).

Quelque chose de fort semblable aux hypothèses de M. BERTHELOT se retrouve dans les théories de MENDÉLÉEF exposées plus tard en 1877 (2). Ce savant admet que le globe terrestre contient sous son écorce des masses plus ou moins liquides, entre autres des métaux carburés. Lorsqu'une cause quelconque amena la formation d'une crevasse donnant issue à une chaîne de montagnes, l'écorce s'est plissée et il s'est fait au fond de nouvelles fissures ou du moins une désagrégation des masses rocheuses qui ont été par suite comme ameublies. L'eau a pu pénétrer profondément dans ces terrains et arriver jusqu'aux métaux carburés. Alors, conséquence forcée, le fer et les autres métaux se sont combinés avec l'oxygène

(1) *C. R.*, t. 75, 1003; t. 76, 1248.

(2) *Bull.* (2), t. 27, 501, d'après la correspondance de Mlle Lermontoff.

de l'eau et l'hydrogène s'est en partie dégagé, en partie combiné avec le carbone : il s'est fait des carbures volatils. De plus, avec une pression considérable, un excès d'hydrogène et un contact prolongé, il n'a pu se produire autre chose que des carbures riches en hydrogène, tels que le méthane qui forme la majeure partie des gaz naturels. Une partie des vapeurs d'hydrocarbures a dû aussi se condenser dans les cavités éloignées, plus refroidies, formées lors du plissement et constituer les nappes d'hydrocarbures naturels.

Enfin en préparant toutes sortes de carbures métalliques, M. MOISSAN fit aussi ressortir que leur décomposition par l'eau pourrait avoir quelque intérêt pour les géologues.

« Les dégagements de méthane, plus ou moins pur, qui durent depuis des temps immémoriaux, pourraient avoir pour origine l'action de l'eau sur le carbure d'aluminium. »

La décomposition des carbures des métaux des terres rares et surtout celle du carbure d'uranium qui fournit 2,5 p.100 de son poids de carbures liquides rentre immédiatement dans l'ordre des réactions pouvant engendrer des pétroles (in *Four électrique*).

L'existence de carbures métalliques au sein de la terre n'a pas été démontrée positivement ; mais elle est rendue fort probable par l'existence du carbone et de carbures métalliques dans les météorites, que l'on considère unanimement comme les fragments de la dislocation d'autres planètes.



## CHAPITRE II

### CARBURES ALCALINS

Les métaux alcalins, lithium, sodium, potassium, rubidium et césium, formant des carbures de formule  $C^2M^2$ . Le thallium, assez souvent placé dans le groupe des métaux alcalins n'a pas encore été combiné au carbone.

Les carbures alcalins sont des acétylures ; mais on connaît aussi un degré intermédiaire de substitution du métal dans l'acétylène. M. BERTHELOT, dès 1866, en faisant réagir le sodium et le potassium sur l'acétylène avait obtenu les deux degrés de substitution qu'il avait formulés  $C^2M^2$  et  $C^2HM$ . M. MOISSAN a considéré ces dernières substances comme étant des acétylures acétyléniques  $C^2M^2$ ,  $C^2H^2$ , en s'appuyant sur ce fait que l'iode les transforme en iodure de carbone et carbure alcalin, sans formation d'iodure alcalin (1). D'après SKOSSAREFF, il n'en serait pas ainsi : l'iode donne avec l'acétylène monosodé, de l'iodure de sodium et de l'éthylène triiodé ; d'autres réactions parleraient aussi en faveur de la formule simple (2).

L'eau décompose les carbures alcalins à froid en hydroxyde et acétylène ; ce sont des réducteurs énergiques.

(1) 1899. H. MOISSAN, *Bull.* (3), **21**, 914.

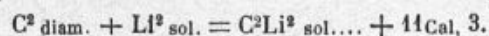
(2) 1903. SKOSSAREFF, d'après *Chemiker Zeitung*, **27**, II, 4051.

### Carbure de Lithium $C^2Li^2$

Masse cristalline blanche, transparente.

Ne raye pas le verre.

$D_{18} = 1,65$



Le carbure de lithium a été découvert par M. MOISSAN (1), en décomposant le carbonate de lithium par le charbon au four électrique et en chauffant le lithium dans un courant d'acétylène.

M. GUNTZ (2) a montré que le lithium métallique réagit sur le carbone, soit libre, soit combiné à l'oxygène ou à l'hydrogène.

Dans le premier cas, il y a union directe; en fait, M. GUNTZ a constaté que le carbone amorphe provenant du sucre fortement calciné se combine au lithium au rouge sombre avec incandescence, que le graphite de l'arc électrique et celui de la fonte et même le diamant sont attaqués par ce métal.

Dans le cas des oxydes du carbone, le métal s'unit à la fois à l'oxygène et au carbone; enfin, avec l'acétylène et l'éthylène, la réaction bien conduite a lieu avec formation régulière de carbure et d'hydrure suivant l'équation :



M. GUNTZ a encore montré que le carbure de lithium se produit par l'action au rouge du carbone sur l'hydrure ou l'azoture de lithium, mais dans ce dernier cas, le carbure est accompagné d'une forte proportion de cyanure. Toutes ces réactions manifestent l'affinité du lithium pour le carbone.

Enfin, M. MOISSAN a obtenu le carbure tout à fait pur par l'action de l'acétylène sur le lithium-ammonium; il se forme une combinaison triple  $C^2Li^2, C^2H^2, 2AzH^3$ , dissociable dans l'air ou dans l'hydrogène à la température ordinaire, en laissant une poudre blanche très divisée.

*Préparation.* — Pour avoir le carbure fondu on chauffe pendant 4 minutes sous 950 ampères et 50 volts, ou pendant 10-12 minutes sous 350 ampères seulement un mélange répondant à l'équation :



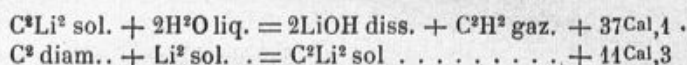


On cesse de chauffer au moment où des vapeurs métalliques commencent à se dégager abondamment ; il reste dans le creuset une matière blanche à cassure cristalline qui est le carbure. Si on chauffait davantage on ne trouverait que du graphite.

*Propriétés.* — Le carbure de lithium se présente sous forme de masse blanche, cristalline, aussi transparente qu'un chlorure ou fluorure alcalin, constituée par des cristaux microscopiques brillants. Il se brise assez facilement.

Sa stabilité sous l'influence de la chaleur est intermédiaire entre celle du carbure de sodium et celle du carbure de calcium ; c'est pourquoi dans la préparation il ne faut pas chauffer trop.

Sa chaleur de formation a été déterminée par M. GUNTZ (4), en le décomposant par l'eau. On a :



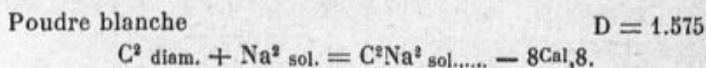
La décomposition par l'eau est rapide à la température ordinaire, violente à 100°. Si le carbure est très divisé, comme celui qui se fait par l'intermédiaire du lithium-ammonium, il prend feu lorsqu'on le jette sur l'eau. Le carbure de lithium est naturellement celui des carbures qui donne le plus d'acétylène sous le même poids : 1 kilogramme en dégage 587 litres.

Le carbure de lithium attaque le chlorure de lithium fondu en donnant un sous-chlorure  $\text{Li}^2\text{Cl}$  et du charbon.

Voir p. 47, les autres réactions.

1. 1896. H. MOISSAN, *C. R.*, t. **122**, 362 [1897, *Bull.* (3), t. **17**, 260].
2. 1896. GUNTZ, *C. R.*, t. **123**, 4273 [1896, *Bull.* (3), t. **15**, 756].
3. 1898. H. MOISSAN, *C. R.*, t. **126**, 302 [1898, *Bull.* (3), t. **19**, 869].
4. 1898. GUNTZ, *C. R.*, t. **126**, 4866.
5. 1898. H. MOISSAN, *C. R.*, t. **127**, 911 [1899, *Bull.* (3), t. **21**, 911].

#### Carbure de sodium $\text{C}^2\text{Na}^2$



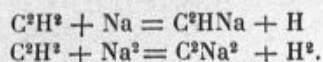
Le carbure de sodium a été découvert par M. BERTHELOT (1) en faisant réagir le sodium au rouge sombre sur le gaz acétylène.

M. de FORCRAND (2), en reprenant cette réaction plus en grand, obtint un carbure souillé d'un tiers de carbone. M. MATIGNON (3) a précisé les conditions de formation du produit pur.

En réduisant au four électrique le carbonate de sodium par le charbon, M. MOISSAN (4) n'a constaté la présence que de traces de carbure. Il arrive au carbure pur en passant par l'acétylure acétylénique formé par l'acétylène et le sodium-ammonium (5); par contre, l'hydrure de sodium ne réagit que très difficilement avec l'acétylène; après 14 heures à 100°, la formation de l'acétylure acétylénique n'est pas encore complète (6).

*Préparation.* — La préparation du carbure de sodium repose sur l'action du sodium sur l'acétylène.

M. BERTHELOT avait reconnu que le sodium, chauffé doucement avec une lampe à alcool dans l'acétylène gazeux, fond, se gonfle et se couvre d'une couche brunâtre, noire sur les bords, en même temps que l'acétylène est absorbé et est remplacé par la moitié de son volume d'hydrogène, mélangé d'un peu d'éthylène et d'éthane par suite de la fixation d'hydrogène naissant sur une partie de l'acétylène. Si l'on opère au rouge sombre, on obtient sans changement de volume gazeux une matière noire et charbonneuse qui est un carbure impur ne régénérant que les trois quarts de l'acétylène primitif. M. BERTHELOT avait formulé ces réactions.



En opérant plus en grand dans les mêmes conditions, c'est-à-dire au rouge sombre, M. de FORCRAND n'a obtenu aussi qu'un produit impur, et il ne saurait en être autrement, comme l'ont montré les observations de M. MATIGNON, qui a étudié minutieusement cette réaction dont voici le mécanisme :

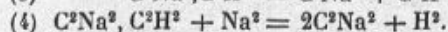
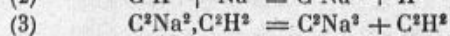
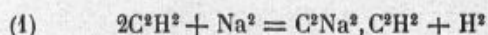
1° Entre sa température de fusion et 190°, le sodium décompose l'acétylène avec formation d'acétylène monosodé (éq. 1).

2° Au dessus de 210°, les deux atomes d'hydrogène sont substitués (éq. 2).

3° A 210-220°, l'acétylène monosodé se décompose en acétylène et carbure de sodium (éq. 3).



4° A 210-220°, le sodium transforme l'acétylène monosodé en carbure (éq. 4).



Toutes ces réactions s'effectuent quantitativement avec production de substances pures et blanches et ne peuvent se réaliser que si l'on opère dans les conditions fixées ; l'agitation continue du sodium fondu est de toute nécessité, non pas pour multiplier les points d'attaque, mais pour les varier, dans le but de soustraire les parcelles formées à l'action de la chaleur dégagée par la continuation de la réaction dans leur voisinage ; sans cette précaution, la chaleur décompose partiellement le produit avec mise en liberté de charbon, au fur et à mesure de sa production.

Pour réaliser expérimentalement ces réactions, on fait arriver le gaz desséché sur l'anhydride phosphorique, par l'intermédiaire d'un long caoutchouc au centre d'un ballon renfermant le sodium et maintenu à la surface d'un bain d'huile chauffé ; le ballon porte un second tube muni d'un caoutchouc se rendant dans un flacon vide puis dans un vase laveur destiné à indiquer la marche de l'opération. Dès que le sodium fond, on sort le ballon et l'on agite pour bien diviser le métal. On plonge le ballon de temps en temps dans le bain pour maintenir sa température.

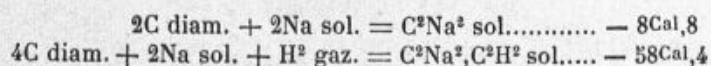
Si on opère jusqu'à 180° on a l'acétylène monosodé ; celui-ci chauffé à 210-220° perd la moitié de l'acétylène absorbé, mais la réaction est difficile à conduire, parfois explosive.

Si l'on a en vue la préparation du carbure, il vaut mieux porter rapidement la température du bain à 220° et faire passer le gaz à 220-230° ; le carbure monosodé formé se décompose au contact du sodium (éq. 4) ou bien sous l'influence seule de la chaleur (éq. 3), mais l'acétylène peut être repris par le sodium encore libre et réagir suivant 1 et 2.

Le produit final est blanc, uniquement constitué par du carbure de sodium. On peut en quelques heures préparer au laboratoire plusieurs hectos de carbure.

*Propriétés.* — C'est une poudre blanche, insoluble dans tous les dissolvants, maniable sans danger. On peut le conserver dans l'oxygène et l'air sec à la température ordinaire; mais un léger échauffement provoque la combustion avec incandescence et formation de carbonate.

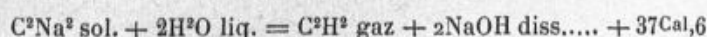
Sa chaleur de formation et celle de l'acétylure acétylénique ont été fixées par M. MATIGNON en décomposant ces substances par l'eau pure ou l'acide chlorhydrique étendu :



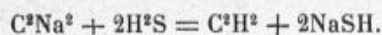
M. de FORCRAND avec son carbure impur avait trouvé — 9 Cal, 76 au lieu de — 8 Cal., 8.

Les acétylures sodés sont donc endothermiques; aussi quand on les chauffe sans précaution spéciale, ils se décomposent avec mise en liberté de charbon; cependant ils sont insensibles au choc et au frottement. Cela explique aussi que leur formation au four électrique soit à peu près impossible. La température du rouge suffit pour la décomposition totale.

Projeté à la surface de l'eau, le carbure de sodium donne une violente explosion avec mise en liberté de charbon; il faut des précautions spéciales et de petites quantités de matière pour réaliser l'équation de décomposition théorique :



L'acide sulfhydrique gazeux réagit modérément vers 150°, suivant l'équation similaire :



Voir page 47 les autres réactions.

*Réactions organiques.* — M. MATIGNON a examiné l'action du carbure de sodium sur quelques substances organiques. Les alcools primaires et secondaires dégagent de l'acétylène en formant des alcoolates; les aldéhydes, les acétones, les éthers-sels réagissent violemment en dégageant de l'acétylène. Les anhydrides et les chlorures d'acides réagissent à chaud; les iodures et bromures l'attaquent à température assez élevée.



1. 1866. M. BERTHELOT, *Ann. chim. et phys.* [4], t. 9, 403.
2. 1895. DE FORCRAND, *C. R.*, t. 120, 1215.
3. 1897. C. MATIGNON, *C. R.*, t. 124, 775, 1026 ; t. 125, 1033 [1898, *Bull.* (3), t. 19, 112, 114.
4. 1898. H. MOISSAN, *C. R.*, t. 126, 302 [1898, *Bull.* (3), t. 19, 865].
5. 1898. H. MOISSAN, *C. R.*, t. 127, 911 [1899, *Bull.* (3), t. 21, 911].
6. 1903. H. MOISSAN, *C. R.*, t. 136, 1522.

### Carbure de potassium $C^2K^2$

Lamelles brillantes, transparentes et incolores.

Les traités de chimie anciens, de DUMAS et de BERZÉLIUS (1, 2) par exemple, mentionnent que des carbures de potassium existent dans les matières qui restent comme résidu, ou qui viennent obstruer le col de la cornue dans la préparation du potassium par le procédé de BRUNNER ( $C + CO^2K^2$ ).

LIEBIG (3) eut entre les mains, en 1834, une matière obtenue en combinant l'oxyde de carbone et le potassium, laquelle dégagait par l'action de l'eau un gaz très carboné brûlant avec une flamme très éclairante, comme le gaz oléfiant ; son produit contenait du carbure de potassium que l'eau avait décomposé.

En 1836, EDMUND DAVY (4) fit des recherches sur la matière noire résiduelle de la préparation du potassium ; en la décomposant par l'eau, il obtint un gaz différent de tous les gaz connus, soluble dans son volume d'eau, brûlant avec une flamme plus brillante que celle de l'éthylène, composé de 1 volume d'hydrogène et de 1 volume de vapeur de carbone condensés en 1 volume, utilisant pour sa combustion 2 volumes et demi d'oxygène en donnant du gaz carbonique et de l'eau, détonant avec le chlore. C'était l'acétylène auquel ED. DAVY donna une formule :  $CH$ , sans lui attribuer de nom.

Mais les relations de ce gaz avec la substance génératrice ne furent pas reconnues et il faut arriver en 1866, aux mémoires historiques de M. BERTHELOT (5) pour voir établir ces relations. M. BERTHELOT prépara par l'action du potassium sur l'acétylène un acétylure de potassium que l'eau décomposait avec violence en régénérant de l'acétylène ; il reconnut aussi que le potassium peut s'unir

au carbone de l'éthylène, de l'oxyde de carbone, de son propre carbonate, et d'un grand nombre de matières organiques.

Le potassium commercial contiendrait même toujours un peu d'acétylure. Cette substance prend aussi naissance lorsqu'on chauffe à 200° dans l'hydrogène du potassium ayant eu le contact de l'air ; dans ce cas, c'est le carbonate de potassium formé superficiellement que le potassium change à chaud en carbure.

La réaction du charbon sur le carbonate de potassium effectuée au four électrique pour réaliser l'équation :



n'a donné à M. MOISSAN que des traces de carbure, parce que celui-ci est décomposable par la chaleur (6).

Pour avoir du carbure de potassium pur, il faut partir de l'acétylure acétylénique  $\text{C}^2\text{K}^2, \text{C}^2\text{H}^2$  qui se produit régulièrement par l'action de l'acétylène :

1° A froid sur le potassium, ce qui demande d'ailleurs plusieurs semaines pour se réaliser (6) ;

2° A basse température, sur le potassammonium (7) ;

3° A 100°, pendant 5 à 7 heures sur l'hydrure de potassium (9).

L'acétylure acétylénique de potassium, chauffé progressivement dans le vide, perd du gaz acétylène en laissant comme résidu du carbure de potassium.

*Propriétés.* — Les propriétés du carbure de potassium n'ont pas été décrites. Dans une note sur la couleur du carbure de calcium, M. MOISSAN (8) indique qu'il est en lamelles brillantes transparentes et incolores.

Celui que M. BERTHELOT prépara en chauffant l'acétylure acétylénique de potassium obtenu à chaud, était une masse olivâtre et bronzée, que l'eau décomposait avec une violence explosive et mise en liberté d'une quantité notable de charbon.

1. 1830. *Traité de chimie de Dumas*, t. 2, p. 291.

2. 1846. *Traité de chimie de Berzélius*, 2<sup>e</sup> éd. t. 2, p. 79.

3. 1834. J. LIEBIG, *Ann. der Phys. und Chem.*, t. 33, 90.

4. 1836. ED. DAVY, *Pharmac. Centralbl.* de 1836, p. 54 et 849 ; d'après *Jahresbericht von Berzélius*, t. 17, 96 (1838).



5. 1866. M. BERTHELOT, *Ann. chim. et phys.* (4), t. 9, 404.
6. 1898. H. MOISSAN, *C. R.*, t. 126, 302 [1898, *Bull.* (3), t. 19, 865].
7. 1898. H. MOISSAN, *C. R.*, t. 127, 911 [1899, *Bull.* (3), t. 21, 911].
8. 1898. H. MOISSAN, *C. R.*, t. 127, 917 [1899, *Bull.* (3), t. 21, 921].
9. 1903. H. MOISSAN, *C. R.*, t. 136, 1522.

#### Carbure de rubidium $C^2Rb^2$

Lamelles cristallines.

Le carbure de rubidium a été préparé par M. MOISSAN par le même procédé que le carbure de césium.

Il ressemble au plus haut degré au carbure de césium.

Il décompose l'eau sans incandescence.

Le calcium chauffé dans le vide avec le carbure de rubidium en déplace le rubidium.

Voir p. 47 les autres propriétés.

(Bibliographie comme  $C^2Cs^2$ .)

#### Carbure de Césium $C^2Cs^2$ .

Lamelles transparentes, à reflets mordorés.

Le carbure de césium a été préparé par M. MOISSAN en décomposant l'acétylure acétylénique correspondant, préparé lui-même :

1° En faisant réagir l'acétylène sur le césium-ammonium (1) ;

2° En laissant séjourner l'hydrure de césium dans le gaz acétylène à 100° pendant 5-7 heures (2).

La décomposition de  $C^2Cs^2$ ,  $C^2H^2$  doit être effectuée dans le vide en portant rapidement la température à 300°. On obtient ainsi de meilleurs résultats qu'en chauffant seulement à 50°, car la décomposition est alors trop lente, l'acétylène se polymérise en partie et les produits formés souillent le produit. A 300°, la décomposition est brusque et laisse un feutrage de petites lamelles ayant gardé la forme de l'acétylure acétylénique et légèrement colorées en marron par des traces de carbone.

*Propriétés.* — Petites lamelles transparentes à reflets mordorés. Chauffé dans le vide, il se dédouble au-dessous du rouge en métal et carbone amorphe.

L'eau froide le décompose en hydrate de césium et acétylène, sans incandescence.

Le bore et le silicium amorphe légèrement chauffés réagissent sur le carbure de césium avec incandescence ; cette réaction n'est présentée ni par le carbure de calcium, ni par le carbure de baryum.

Voir ci-dessous les autres réactions.

1903. H. MOISSAN, *C. R.*, t. **136**, 1217.  
2. 1903. H. MOISSAN, *C. R.*, t. **136**, 1322.

*Réactions des carbures alcalins.*

	$C^2Li^2$	$C^2Na^2$	$C^2Rb^2$	$C^2Cs$
Fl.....	A fr., inc.	"	A fr., inc.	A fr., inc.
Cl.....	A fr., inc.	Att., viol., inc.	A fr., inc.	A fr., inc.
Br.....	Lég. ch. inc.	Att. viol.	A fr., inc.	A fr., inc.
I.....	Lég. ch. inc.	Vap. att. mod.	Vap., inc.	Vap., inc.
O.....	< R. s., inc.	Lég. ch., infl.	Sec fr., Rien.	Sec, fr., rien
S.....	< R. s., inc.	"	Liq., inc.	"
Se.....	< R. s., inc.	"	"	"
P.....	Vap., inc.	"	Lég. ch., inc.	"
As vap.....	R, inc.	"	Lég. ch., inc.	"
B. Si, am.....	"	50 à 80°, att. viol.	Lég. ch., inc.	Lég. ch., inc.
HCl gaz.....	"	inflamm.	"	"
HCl conc.....	"	"	Inflam.	Inflamm.
AzO <sup>3</sup> H fum.....	"	"	Inflam.	Inflamm.
Acid. conc.....	Att. tr. lente	"	"	"
CO <sup>2</sup> . SO <sup>2</sup> .....	"	A fr. souv. inc.	A ch. inc.	"
CO.....	"	> 250°, att.	R. s., réduct.	"
Az <sup>2</sup> O.....	"	270°, att.	"	"
AzO.....	"	150°, att.	Lég. ch. inc.	"

Le carbure de lithium est attaqué avec incandescence par les oxydants solides (AzO<sup>3</sup>K, ClO<sup>3</sup> K, etc.) et par la potasse fondus.

Le carbure de sodium mêlé dans un mortier avec PbCl<sup>2</sup>, PbI<sup>2</sup>, HgCl<sup>2</sup>, HgI<sup>2</sup>, PCl<sup>3</sup>, AlCl<sup>3</sup>, FeCl<sup>3</sup>, SO<sup>4</sup>Hg, SO<sup>4</sup>Pb, HgO les réduit violemment, souvent avec explosion. Les oxydants forment avec le carbure de sodium des mélanges explosifs, la plupart sensibles au frottement.



Le carbure de rubidium s'oxyde énergiquement en présence des oxydes de plomb, de cuivre, de fer, de chrome au-dessous du rouge sombre.

Le carbure de césium réduit avec incandescence l'oxyde ferrique très légèrement chauffé.

NOTA. — Dans ce tableau et ceux qui suivront, on a employé les abréviations suivantes, faciles à interpréter :

150°, 1200°.....	à 150°, à 1200°.	R. s.,.....	au rouge sombre.
R.....	au rouge.	Ram. v.,.....	au ramollissement du verre.
R. b.,.....	au rouge blanc.	> .....	au-dessus de.
R. v.,.....	au rouge vif.	mod.,.....	modéré.
< .....	au-dessous de.	att.,.....	attaque, attaqué.
fr.,.....	froid.	viol.,.....	violent, violemment.
ch.,.....	chauffé, chaud.	inc., incand.,..	incandescence.
lég.,.....	léger, légèrement.	infl., inflam.,..	inflammation.
vap.,.....	vaporisé, en vapeurs.	déc.,.....	décomposition.
comb.,.....	combustion.	tr.,.....	formation de traces.
compl.,.....	complet, complètement.	dég.,.....	dégagement.
pl.,.....	plus.	rap.,.....	rapide.
sup., superf.,..	supérieur, superficiel.	fac.,.....	facile.
tr.,.....	très.	diff.,.....	difficile.
souv.,.....	souvent.	gaz.,.....	gaz, gazeux, formation de gaz.
s.,.....	sombre, sans.		
v., viv.,.....	vif, vive.		

Ainsi : < R. v., att. s. inc. se lira : au-dessous du rouge vif, attaque sans incandescence ; > R. s., v. comb. : au-dessus du rouge sombre, vive combustion ; att. fac., gaz : attaque facile avec dégagement de gaz. — Le phénomène se rapporte aux éléments du tableau à double entrée qui sont placés verticalement et horizontalement.

### CHAPITRE III

#### CARBURES ALCALINO-TERREUX ET CARBURE DE MAGNESIUM.

Les métaux alcalino-terreux, calcium, strontium et baryum, forment avec le carbone des combinaisons du type  $C^2M''$ , c'est-à-dire des acétylures.

L'existence d'un carbure de calcium a été annoncée par HARE vers 1840, puis par WÖHLER en 1862 ; ce dernier savant prépara le véritable carbure sans en donner la formule, mais en revanche il signala sa décomposition par l'eau en acétylène et chaux.

En 1892, M. L. MAQUENNE indiqua diverses conditions de formation du carbure de baryum et dans la même année établit un procédé de préparation suffisamment pratique pour se procurer ce carbure et partant l'acétylène.

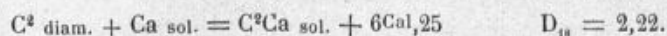
Mais toutes ces tentatives furent éclipsées par les recherches de M. H. MOISSAN effectuées en 1894 au moyen du four électrique ; le savant chimiste prépara les trois carbures alcalino-terreux à l'état fondu et cristallisé et décrivit leurs propriétés.

Les carbures alcalino-terreux sont très stables ; l'eau les décompose à froid en hydroxyde et acétylène ; ce sont des réducteurs énergiques, infiniment plus maniables que les carbures alcalins.



### Carbure de calcium $C^2Ca$

Masse cristalline, blanche, clivable ; ou bien cristaux isolés, incolores et transparents. Au four électrique, la couleur est le plus souvent foncée, l'éclat mordoré.



HARE, nous l'avons dit, prépara un carbure de calcium en 1840 (1). Il est fort intéressant de constater que HARE opérait au milieu d'un arc électrique jaillissant entre deux charbons, dans un appareil appelé déflagrateur. Le courant du déflagrateur était fourni par une puissante pile à auge spécialement conditionnée, de faible résistance et appelé calorimoteur. L'arc obtenu avait de trois quarts à un pouce de long et possédait un éclat que l'œil pouvait à peine supporter un instant.

HARE a utilisé le déflagrateur pour chauffer un mélange de chaux et de charbon, provenant lui-même de la calcination à un feu violent, soit de l'acétate calcique, soit d'un mélange de sucre et de chaux dans des vases couverts. L'expérience faite dans un gaz inerte lui fournit une matière grise qu'il considéra comme un graphiture de carbone : ce corps *ne correspond pas* par ses propriétés au carbure de calcium. Par contre, en soumettant au même déflagrateur le produit de l'action du cyanogène ou du cyanure de mercure sur la chaux, HARE obtint après refroidissement une masse noire métallique qui dégageait dans l'eau un hydrogène odorant et qui s'oxydait à l'air. En réalité, le but de HARE était d'obtenir le calcium ; nous concevons qu'il n'ait réussi qu'à avoir un métal carburé et sans doute beaucoup de graphite.

En 1862, WÖHLER réalisa l'union directe du carbone avec le calcium en chauffant à très haute température l'alliage zinc-calcium de CARON avec du charbon (2). Le produit de la réaction se décomposait par l'eau en chaux hydratée et acétylène, le gaz même de DAVY, que M. M. BERTHELOT venait d'obtenir de diverses façons. L'acétylène fut reconnu par ses propriétés caractéristiques, entre autres la formation d'un précipité violemment explosif, par l'action d'une solution ammoniacale d'un sel d'argent.

En 1892, M. MAQUENNE a étudié la formation du carbure de calcium par la réduction du carbonate de calcium au moyen du magnésium en présence du charbon ; mais la réaction est beaucoup moins avantageuse qu'avec le carbonate de baryum dans les mêmes circonstances (4).

L'année suivante, M. TRAVERS s'est procuré de l'acétylène en décomposant par l'eau le produit de la réaction du sodium sur le chlorure de calcium en présence du charbon ; ce qui revient à prendre les matériaux nécessaires à la production du calcium et à la production du carbure en opposant du charbon au métal (5).

Toutes les réactions précédentes donnent des carbures amorphes, souillés des produits non volatils qui restent après réaction.

M. H. MOISSAN nous a appris, en 1894, à faire le carbure sensiblement pur, fondu et cristallisé en chauffant la chaux et le charbon dans son four électrique (6). Mais il a montré encore, par la suite, que ce carbure pouvait se faire :

1° En combinant le calcium cristallisé avec le noir de fumée au-dessous du rouge sombre, ce qui se fait avec un grand dégagement de chaleur (18) ; en combinant le même métal avec le graphite pur à une température un peu plus élevée (19) ; en chauffant simplement le métal au rouge sombre dans une brasque de carbone amorphe (19) ;

2° En chauffant dans une brasque de carbone amorphe l'hydrure de calcium  $\text{CaH}^2$  ou l'azoture  $\text{Ca}^3\text{Az}^2$  (19). L'hydrogène et l'azote sont chassés par le carbone ;

3° En décomposant à 150° l'acétylure acétylénique de calcium ammoniacal  $\text{C}^2\text{Ca}$ ,  $\text{C}^2\text{H}^2$ ,  $4\text{AzH}^3$  (19) ;

4° En décomposant divers gaz hydrocarbonés par le calcium (18) ; les réactions avec l'acétylène se produisent au rouge sombre avec incandescence et formation de carbure et d'hydrure de calcium ; avec l'éthylène, la réaction se fait au rouge sombre et se limite par suite d'un dépôt de carbone ; il en est de même du méthane ;

5° En chauffant vivement le calcium métallique dans le gaz carbonique ; le métal fixe le carbone et l'oxygène ; dans l'oxyde de carbone, il y a séparation de beaucoup de charbon (18).

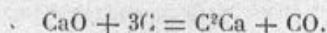
Ces réactions mettent en évidence l'affinité du carbone pour le calcium dès les basses températures.

Le carbure de calcium se formera encore si l'on oppose au car-



bone des combinaisons qui contiennent le calcium. Ainsi, M. DUFAY a obtenu au four électrique un mélange de carbures d'aluminium et de calcium en chauffant l'aluminat de calcium  $\text{Al}^2\text{O}^3\text{Ca}$ , avec du charbon (25).

*Préparation.* — On fait un mélange intime de 120 grammes de chaux du marbre et de 70 grammes de charbon de sucre. On chauffe ce mélange pendant 15 à 20 minutes avec un courant de 850 ampères et 70 volts. On obtient ainsi 120 à 150 grammes de carbure fondu, engendré suivant l'équation :



On peut substituer à la chaux son carbonate, mais le procédé est moins avantageux à cause du plus grand volume des substances employées. On a alors



Il est important que le mélange soit bien fait et dans les proportions voulues ; un excès de carbone empêche une bonne fusion de la masse ; un excès de chaux donne du calcium métallique, ainsi que M. MOISSAN s'en est assuré en introduisant dans le four un tube de fer constamment refroidi par un courant d'eau.

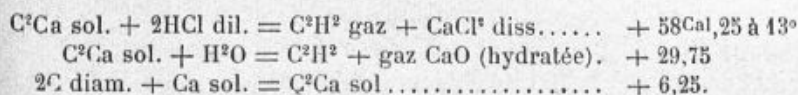
*Propriétés.* — Le carbure de calcium pur, produit par des réactions faites en dehors du four électrique est en cristaux incolores, transparents. S'il est coloré quand on le prépare au four électrique, même avec des produits aussi purs que possible, c'est qu'il se souille de traces de corps étrangers empruntés aux électrodes et aux creusets. M. MOISSAN (19) l'a démontré en chauffant au four électrique dans un creuset de graphite pur, du carbure blanc avec un peu d'oxyde de fer. Il a obtenu une masse mordorée ayant l'aspect des carbures industriels.

Les carbures bien fondus constituent des masses cristallines se clivant avec une grande facilité et présentant une cassure nettement cristalline. Les cristaux qui peuvent être détachés ont un aspect mordoré, sont opaques, brillants. Les lamelles minces examinées au microscope sont transparentes et ont une couleur rouge foncé.

Le carbure de calcium est insoluble dans tous les liquides.

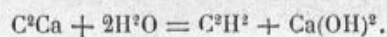
Chauffé d'une façon soutenue dans le four électrique avec des courants intenses, le carbure de calcium se résout en graphite qui reste dans le creuset et en calcium qui se rend dans les parties froides et s'y dépose à l'état de métal ou d'oxyde (12).

Sa chaleur de formation a été déterminée par M. DE FORCRAND (7) en dissolvant un poids donné de carbure dans de l'acide chlorhydrique étendu. On trouve :



Les réactions les plus importantes du carbure de calcium reposent sur sa décomposition par l'eau et son pouvoir réducteur.

Le carbure de calcium réagit à froid sur l'eau suivant l'équation :



Cette réaction est la base de la préparation industrielle du gaz acétylène.

La vapeur d'eau à la température ordinaire produit lentement cette même réaction : la masse gonfle, se délite et se change peu à peu en chaux hydratée avec dégagement d'acétylène. Il faut conserver le carbure en vases bien clos.

Cette avidité pour l'eau a été utilisée par M. P. YVON (15) pour déshydrater l'alcool déjà concentré. Au bout de 12 heures, il n'y a plus qu'à distiller pour avoir l'alcool absolu. DIOSCORIDE VITALI (12) a utilisé cette même réaction pour enlever l'eau de l'éther, du chloroforme ou pour la rechercher dans ces liquides ; quand il s'agit de l'alcool, celui-ci garde de l'acétylène que la distillation n'enlève pas ; on fait disparaître cet acétylène en distillant l'alcool sur du nitrate mercureux, puis sur du carbonate de potassium.

La vapeur d'eau au rouge sombre agit différemment : il se dégage de l'hydrogène mêlé d'acétylène et il reste un mélange de charbon et de carbonate de calcium (MOISSAN).

Les acides étendus agissent comme l'eau ; la chaux est salifiée au lieu de rester libre.

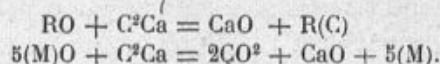


L'acide sulfurique ajoute ses réactions propres sur l'acétylène à celle de la décomposition ; s'il est concentré, le gaz possède une odeur aldéhydique marquée ; s'il est fumant, le gaz est absorbé en partie.

Voir p. 65 les autres réactions.

*Propriétés réductrices.* — Le carbure de calcium étant formé avec un dégagement de chaleur relativement faible par deux substances éminemment réductrices doit pouvoir enlever les éléments électro-négatifs des autres combinaisons.

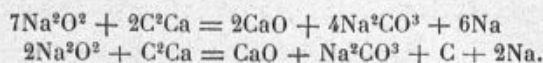
M. H. MOISSAN a indiqué dès le début que les oxydants le brûlaient vivement (v. p. 65 au tableau) ; mais le carbure de calcium est capable de réduire aussi des oxydes formés avec un bien plus grand dégagement de chaleur que ces oxydants. Il a montré que ce pouvoir se manifestait à condition toutefois que les substances fussent assez chauffées pour être liquides (12). En chauffant au four électrique le carbure de calcium avec les oxydes  $Al^2O^3$ ,  $Mn^2O^4$ ,  $Cr^2O^3$ ,  $MoO^2$ ,  $WO^3$ ,  $TiO^2$ ,  $SiO^2$ , il a obtenu les carbures  $C^3Al^4$ ,  $CMn^3$ ,  $C^2Cr^3$ ,  $CMo^2$ ,  $CW^2$ ,  $CTi$ ,  $CSi$  ; si le métal ne se carbure pas, il est simplement mis en liberté : les oxydes  $PbO$ ,  $Bi^2O^3$ ,  $SnO^2$  ont ainsi fourni les métaux correspondants et dans ce cas la température du four Perrot suffit ; il est vrai qu'il s'agit ici d'oxydes faciles à réduire. On a donc les réactions



H. WARREN a également signalé ces réactions, à la même époque que M. MOISSAN (13) ; ses résultats diffèrent en ce que, d'après lui, les oxydes de manganèse, nickel, cobalt, chrome, molybdène et tungstène fourniraient des alliages de calcium ; de même pour les oxydes de plomb, de cuivre et de fer, mais ces alliages sont pauvres en calcium et sans valeur pratique (1 p. 100 avec Cu). Avec l'oxyde de plomb, un excès d'oxyde donne du plomb pur, un excès de carbure donne un alliage plomb-calcium à teneur variable avec la température.

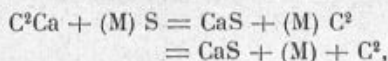
En opérant sur du bioxyde de sodium, E. BAMBERGER (20) a

obtenu une réaction violente avec mise en liberté de sodium (accompagné de carbone, s'il y a excès de carbure).



Il fallait plutôt s'attendre à une réaction brutale étant donnée la faible stabilité de  $\text{Na}^2\text{O}^2$  rapportée à  $\text{Na}^2\text{O} + \text{O}$ .

GEELMUYDEN (23) a étendu la réaction au four électrique à l'anhydride borique et à des sulfures variés : fer, plomb, antimoine, magnésium, panabase. L'anhydride borique a donné le borure de carbone  $\text{B}^3\text{C}$ ; les sulfures ont donné leurs métaux. Ceux-ci sont restés unis au carbone comme avec le fer, et la panabase (fonte + cuivre) ou bien se sont volatilisés après mise en liberté comme avec le plomb, l'antimoine et le magnésium. Il reste dans tous les cas le sulfure de calcium formé par double échange. La réaction générale est donc :



M désignant la dose de métal nécessaire pour faire le sulfure considéré.

Le sulfure d'aluminium n'a pas réagi.

Enfin M. TARUGI (22) a constaté que l'action réductrice ne s'exerce pas seulement vis-à-vis des composés binaires, mais qu'elle s'étend encore aux sels.

A  $1400^\circ$ , les sels de cuivre et de plomb fournissent des alliages calciques qui perdent leur calcium par l'action de l'acide chlorhydrique. Les sels d'or, d'argent, de platine, d'étain, de bismuth, d'antimoine, de cadmium, de zinc, de nickel, de cobalt fournissent de même au rouge des alliages destructibles par l'eau. Les sels de mercure et d'arsenic laissent volatiliser le métal ou le métalloïde. On pourrait en somme remplacer le cyanure dans l'analyse pyrognostique par le carbure de calcium.

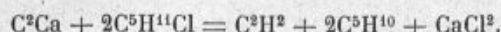
*Réactions organiques.* — L'alcool anhydre ne réagit pas à froid sur le carbure de calcium; à  $180^\circ$ , il donne de l'acétylène et de l'alcoolate de calcium (MOISSAN).





Les vapeurs de divers alcools dirigées sur du carbure de calcium porté à 500°, ont fourni à M. LEFEBVRE (26) beaucoup d'hydrogène et l'aldéhyde correspondant à l'alcool ; il se fait aussi des carbures variés, mais en petite dose ; il semble que la présence du carbure de calcium favorise la décomposition des alcools.

Avec le chlorure d'amyle (24) dans les mêmes conditions M. LEFEBVRE a obtenu des résultats complexes. La réaction fondamentale est :



On trouve d'un côté des carbures gazeux ( $\text{C}^2\text{H}^2$ ,  $\text{C}^2\text{H}^4$ , etc.) et des carbures liquides [méthyléthyléthylène, triméthyléthylène] et d'un autre côté du chlorure d'amyle modifié, devenu secondaire ou tertiaire.

#### Carbure industriel.

Depuis la découverte de M. MOISSAN, la préparation du carbure est devenue industrielle, ce carbure étant une source économique d'acétylène. Pour réaliser cette préparation en grand, on a naturellement modifié le dispositif utilisé dans les laboratoires. A cet effet, on a imaginé nombre de fours dont la description individuelle serait superflue et pour laquelle nous renvoyons au *Dictionnaire* de Wurtz, 2<sup>e</sup> Supplément, p. 498, et aux traités spéciaux.

Disons seulement que dans la plupart des cas le four est une cavité prismatique ou cylindrique à parois réfractaires : une des électrodes est verticale et constitue un pôle en charbon taillé en prisme ou en cylindre pouvant atteindre 20 centimètres de côté ou de diamètre ; le courant passe de cette électrode gigantesque à travers la masse soumise à son action et de là gagne l'autre électrode qui est constituée par une ou plusieurs des parois du four faites d'une substance bonne conductrice. La matière traitée dans une opération peut dépasser 1.000 kilogrammes ; on l'ajoute par parties. La masse est ensuite coulée, concassée et triée.

On estime qu'il faut environ 6 chevaux-heure pour produire 1 kilogramme de carbure, soit encore 4,5 kilowatt-heures.

Le prix du carbure de calcium produit par l'énergie électrique (20 francs, prix de revient; 40-45 francs, prix de vente) a vite fait de l'acétylène, autrefois connu seulement des savants, un gaz pouvant être mis à la portée du public et de l'industrie pour l'éclairage, l'obtention de températures élevées dans le chalumeau à acétylène et oxygène, la fabrication du noir par détonation, l'emploi comme force motrice et enfin pour des applications diverses d'ordre chimique. Ainsi, par exemple, il existe des sociétés financières pour la transformation de cet acétylène en alcool.

Nous n'avons pas à nous intéresser ici à ces réactions de l'avenir plus ou moins problématiques qui dépendent du prix du carbure d'un côté, mais surtout aussi, d'autre côté, de la valeur marchande du produit recherché, envisagé comme but des transformations.

Nous nous bornerons donc à l'étude des produits de décomposition du carbure industriel par l'eau.

Un kilogramme de produit pur devrait dégager 349 litres d'acétylène mesuré à 0° et 760. En réalité, les bons carbures industriels dégagent beaucoup moins, environ 300 à 310 litres, ce qui augmente d'emblée leur valeur de plus de 10 p. 100 par rapport à un produit pur. Quelquefois, le volume d'acétylène fourni est beaucoup moindre encore.

La chaux qui se dépose et le gaz qui s'échappe contiennent très souvent des éléments étrangers.

En effet, les produits industriels ne sauraient être purs, puisque l'on part de coke et de craie qui apportent chacun des substances nuisibles.

Parmi ces dernières, la magnésie est néfaste si sa dose dépasse 3 à 4 p. 100; elle n'est ni réductible par le charbon, ni fusible; elle empêche alors la fusion de la masse, nécessaire pour une bonne préparation de carbure.

Les sulfates et les phosphates qui accompagnent la craie et conséquemment la chaux qui en résulte sont, eux, facilement réductibles et transformés en sulfures et phosphures qui s'incorporent à la masse de carbure. Comme on le verra par les analyses données plus loin, le sulfure de calcium n'est guère gênant, l'eau ne l'attaque pas; mais les phosphures le sont davantage: l'eau les décompose avec facilité en donnant de l'hydrogène phosphoré qui se mêle au



gaz issu du carbure, lui communique une odeur alliécée, désagréable, sans compter l'inconvénient très grave qui résulte de la formation d'acide phosphorique si le gaz est destiné à être brûlé; cet acide forme momentanément une buée, laquelle, en se condensant, détériore les objets métalliques ou accélère leur attaque par l'air normal.

La chaux peut contenir aussi des silicates; le silicate d'alumine est alors réduit et s'il y a des sulfates en même temps, il peut se former du sulfure d'aluminium; c'est seulement quand ce corps existe que l'acétylène contient de l'hydrogène sulfuré; mais il est rare que le soufre ne soit pas totalement combiné au calcium. Les autres silicates n'apportent pas de perturbations dans la composition du gaz.

Ce sont là les principaux éléments mauvais des carbures industriels; mais il se trouve dans ces carbures encore beaucoup d'autres produits moins nuisibles, mais tout au moins inertes et surchargeant le carbure; nous allons les retrouver en examinant successivement le gaz et le lait de chaux.

L'inconvénient des impuretés du gaz s'est bien vite fait sentir, lorsqu'on a voulu l'employer pour les usages domestiques, pour des réactions de laboratoire, ou pour la production de force motrice dans des machines à gaz.

Aussi, dès 1896, s'est-on occupé de ce gaz au deuxième Congrès international de chimie appliquée (9).

D'après M. GIRAUD, le gaz fourni par un kilogramme de carbure varierait de 265 à 310 litres suivant l'origine; un mètre cube de ce gaz contiendrait :

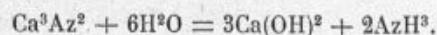
	En poids		En volume
AzH <sup>3</sup> . . . . .	0 gr. 062 à 2 gr. 79	C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> . . . . .	959 à 995 litres.
PH <sup>3</sup> . . . . .	0 447 à 1 72	Az <sup>2</sup> . . . . .	29,1 à 4,3 —
H <sup>2</sup> S . . . . .	0 000 à 1 12	CO . . . . .	11,9 à 0,8 —

L'action de l'eau peut, en outre, suivant les conditions où elle s'exerce influencer sur la dose d'acétylène formé. Si on laisse tomber l'eau par gouttes sur un excès de carbure, il se produit un échauffement considérable pouvant entraîner la polymérisation d'une

fraction de l'acétylène ; si on noie au contraire le carbure dans l'eau, cet inconvénient disparaît, la chaleur de la réaction se dissipant dans l'eau environnante.

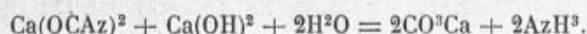
Il nous reste maintenant à envisager l'origine des diverses impuretés gazeuses et leurs inconvénients.

L'ammoniaque provient de la décomposition de l'azoture de calcium formé sous l'influence de l'azote de l'air pendant la préparation :



Sa dose peut atteindre 3 grammes par mètre cube. A priori, on pourrait croire qu'elle n'est guère gênante. En réalité, son rôle peut être pernicieux. M. de BRÉVANS a montré que si l'on dirige de l'acétylène contenant de l'ammoniaque dans une série de flacons laveurs à sulfate de cuivre, le précipité formé dans le premier flacon est explosif : c'est un mélange d'acétylure, de sulfure et de phosphure de cuivre ; l'acétylure ne prenant d'ailleurs naissance, précisément que par la formation de sulfate de cuivre ammoniacal, par suite de l'absorption de l'ammoniaque par la solution saline. Cela oblige, donc si l'on veut épurer l'acétylène par les sels de cuivre, à se débarrasser de l'ammoniaque par l'eau ou les acides.

Suivant M. CHUARD (14) l'azote contenu dans le carbure y existerait sous deux formes : l'azoture et le cyanate de calcium ; le résidu de l'attaque par l'eau retiendrait toujours des carbonates provenant de la dernière source :



Les résidus contiendraient de 2,4 à 4 parties d'ammoniaque pour 1.000 de carbure pendant que le gaz dégagé en contiendrait de 0,3 à 0,6. La dose d'ammoniaque volatilisée dépend évidemment du mode de décomposition par l'eau, c'est-à-dire de la température à laquelle se trouve porté le carbure.

M. MOISSAN (17) a dosé l'azote total de divers carbures et a trouvé de 0 gr. 2 à 3 gr., 1 pour 1.000.

L'hydrogène phosphoré a été signalé par C. WILLGERODT (8) ; on



le reconnaît à ce que le gaz dirigé dans l'azotate d'argent noircit le réactif par suite de la formation de phosphure d'argent.

L'oxyde de carbone que l'on rencontre en petite dose proviendrait simplement de l'occlusion de ce gaz dans le carbure au moment de la solidification (HUBOU).

L'hydrogène sulfuré n'existe dans le gaz vraisemblablement qu'autant que le carbure contient du sulfure d'aluminium, le sulfure de calcium n'étant attaqué que par les acides. Sa combustion produit du gaz sulfureux et des vapeurs d'acide sulfurique.

On conçoit que les industriels qui ont voulu faire consommer l'acétylène gazeux dans les locaux fermés aient été fort embarrassés par toutes ces impuretés. La liste des brevets destinés à arrêter ces dernières est interminable. Nous ne signalerons qu'un de ceux pris à la première heure : il consiste à faire barboter le gaz dans de la soude pour enlever le gaz sulfhydrique, puis dans de l'acide nitrique légèrement dilué renfermant un sel de cuivre, enfin à le diriger sur une colonne de chaux pour absorber les vapeurs nitreuses. On a aussi proposé les hypochlorites. L'adjonction de ces épurateurs et leur renouvellement sont évidemment une source de frais et de perte de temps pour le consommateur qui fabrique son gaz en petite quantité (10).

L'étude des résidus de la décomposition présente l'intérêt de nous renseigner sur les réactions qui se passent à la haute température du four électrique.

M. GIRAUD a indiqué qu'on y trouvait du sulfure de calcium même quand le gaz n'était pas sulfhydrique, du siliciure de calcium ou de magnésium décomposable par les acides avec formation d'hydrogène silicié inflammable, du siliciure de fer, de l'aluminium libre ou à l'état de siliciure, du silicium, du siliciure de carbone et du graphite. M. HUBOU a indiqué également la présence de la plupart de ces matières.

Suivant M. LE CHATELIER (11), le fer se retrouve intégralement combiné au silicium sous forme de siliciure de fer ; le reste du silicium se combine soit au carbone pour former du siliciure de carbone  $\text{SiC}$ , soit au calcium sous forme de siliciure suivant les proportions réciproques. Les affinités déterminantes qui règlent la répartition des éléments, carbone, calcium, silicium et fer sont

celle du fer pour le silicium et celle du calcium pour le carbone ; elles se satisfont tout d'abord et les corps restants se combinent entre eux d'une façon variable suivant que l'un ou l'autre est en proportion prépondérante. Les combinaisons du silicium et du calcium sont au nombre de deux, susceptibles de donner par l'action des acides un corps blanc et un corps jaune.

M. MOISSAN a aussi examiné des résidus de carbure (17) : la proportion insoluble dans l'eau sucrée avoisine 4 p. 100, dans l'acide chlorhydrique au dixième 2 p. 100, enfin dans l'acide concentré 1,7 p. 100. Ce résidu contient les éléments déjà signalés. Suivant M. MOISSAN le carbone libre y est sous forme de graphite, jamais de diamant ; enfin à côté de l'hydrogène sulfuré, il y aurait dans les produits gazeux une vapeur organique sulfurée ; cette vapeur avait été déjà signalée par MM. LUNGE et CEDERCREUTZ.

1. 1840. HARE, *l'Institut*, p. 310, d'après *Jahresbericht von Berzélius* pour 1842, t. 21, 93.
2. 1862. VÖHLER, *Ann. Chem. und Pharm.*, t. 124, 220.
3. 1890. CL. WINKLER, *D. Chem. G.*, t. 23, 120, 2642.
4. 1892. L. MAQUENNE, *Bull. (3)*, t. 7, 366, 773 [1893, *Ann. chim. et phys.* [6], t. 28, 257].
3. 1893. W. TRAVERS, *Proc. Chem. Soc.*, fév. 1893 [1894, *Chem. Soc.*, t. 65, 264].
6. 1894. H. MOISSAN, *C. R.*, t. 118, 501 [1894, *Bull. (3)*, t. 11, 1002].
7. 1895. DE FORCRAND, *C. R.*, t. 120, 682.
8. 1895. C. WILLGERODT, *D. Chem. G.*, t. 28, 2107.
9. 1896. *Congrès international de chimie appliquée*, t. IV ; GIRAUD, p. 574 ; J. DE BRÉVANS, p. 506 ; HUBOU, p. 516.
10. 1897. A. BERGÉ et REYCHLER, *Bull. (3)*, t. 17, 218.
11. 1897. LE CHATELIER, *Bull. (3)*, t. 17, 793.
12. 1897. H. MOISSAN, *C. R.*, t. 125, 839 [1898, *Bull. (3)*, t. 19, 870].
13. 1897. H. WARREN, *Chemical News*, t. 75, 2.
14. 1897. CHUARD, *Bull. (3)*, t. 17, 678.
15. 1897. P. YVON, *C. R.*, t. 125, 1181.
16. 1898. H. MOISSAN, *C. R.*, t. 126, 302 [1898, *Bull. (3)*, t. 19, 865].
17. 1898. H. MOISSAN, *C. R.*, t. 127, 457 [1899, *Bull. (3)*, t. 21, 865].
18. 1898. H. MOISSAN, *C. R.*, t. 127, 584 [1899, *Bull. (3)*, t. 21, 897].
19. 1898. H. MOISSAN, *C. R.*, t. 127, 917 [1899, *Bull. (3)*, t. 21, 921].
20. 1898. E. BAMBERGER, *D. Chem. G.*, t. 31, 451.
21. 1898. D. VITALI, *Boll. chim. Farm.*, t. 37, 257.
22. 1899. TARUGI, *Gazz. chim. ital.*, t. 29, I, 509.



23. 1900. GEELMUYDEN, *C. R.*, t. **130**, 1026.  
24. 1900. P. LEFEBVRE, *C. R.*, t. **130**, 1036.  
25. 1900. E. DUFAU, *C. R.*, t. **131**, 451.  
26. 1901. P. LEFEBVRE, *C. R.*, t. **132**, 1221.

#### Carbure de strontium $C^2Sr$

Cristaux d'aspect mordoré.

$D = 3,19$

M. MOISSAN a obtenu ce carbure au four électrique en chauffant un mélange de 120 grammes de strontiane et de 30 grammes de charbon de sucre ou de 150 grammes de carbonate de strontium et de 50 grammes de charbon de sucre.

Le carbure de strontium se présente sous forme de masse noire à cassure cristalline, dont les cristaux ont un aspect mordoré.

L'eau le décompose immédiatement avec formation d'acétylène et de strontiane. L'air humide l'effrite en vertu de cette décomposition.

Pour les autres réactions, voyez p. 65.

1894. H. MOISSAN, *C. R.*, t. **118**, 683 [1894, *Bull.* (3), t. **11**, 1007].

#### Carbure de baryum $C^2Ba$

Masse noire à cassure lamellaire.

$D = 3,75$

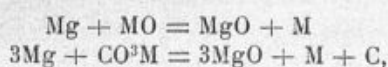
Le carbure de baryum a été découvert, en 1892, par M. L. MAQUENNE (2) en combinant le carbone avec le baryum pris sous forme d'amalgame ou d'azoture, mais dans des conditions qui le fournissent mélangé d'un excès de charbon. M. MAQUENNE en ayant reconnu la propriété précieuse de fournir de l'acétylène par l'action de l'eau chercha et réussit à le préparer plus économiquement. Deux ans après, M. MOISSAN (4) ayant réalisé la préparation des carbures alcalino-terreux au moyen du four électrique, les expériences [de M. MAQUENNE perdirent leur utilité. Mais elles

offrent un intérêt théorique considérable : en dehors de ceux de la fonte de fer et de manganèse, on n'avait guère fait de carbure à propriétés définies, sauf peut-être celui de WÖHLER et les acétylures de M. BERTHELOT.

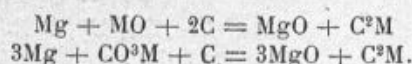
M. MAQUENNE a montré que le carbone s'unissait au baryum pris sous forme d'amalgame, quand on chauffait les deux corps au rouge sombre dans l'hydrogène et cela avec une violence suffisante pour projeter la matière hors de la nacelle. Si au lieu d'amalgame on prend l'azoture de baryum, la réaction faite au sein d'azote donne encore naissance au carbure, mais il se forme en même temps du cyanure ; celui-ci en vertu même de sa composition ne peut d'ailleurs représenter qu'une fraction de l'azoture primitif. Cela démontre que l'affinité du carbone pour le baryum surpasse celle de l'azote.

Le carbure formé au moyen de l'amalgame contient au plus 70 p. 100 de carbure réel.

M. MAQUENNE (3) a obtenu le carbure de baryum beaucoup plus économiquement en mettant à profit les propriétés réductrices du magnésium signalées par CL. WINKLER (1). Ce dernier avait conclu de ses expériences que le magnésium met en liberté la plupart des métaux dans leurs oxydes et leurs carbonates. En particulier les carbures alcalino-terreux donnaient une masse dégageant dans l'eau un gaz à mauvaise odeur. M. MAQUENNE au lieu d'employer comme WINKLER la dose stricte de magnésium nécessaire pour réaliser les équations



a ajouté au mélange une dose de carbone suffisante pour former le carbure alcalino-terreux.



Les réactions faites avec la baryte caustique et le magnésium s'effectuent au rouge sombre. Elles sont déjà avantageuses puisque 1 gramme de magnésium permet d'obtenir 200 centimètres



cubes d'acétylène ; mais il vaut mieux encore partir du carbonate moins coûteux que l'alcali anhydre et plus facile à avoir pur.

A cet effet, on place dans une bouteille de fer de 700 centimètres cubes de capacité intérieure, possédant un tube de fer de 0 m. 02 de diamètre sur 0 m. 30 de long, un mélange de 25 gr. de  $\text{CO}^3\text{Ba}$ , 10 gr. de Mg et 3 gr. 75 de charbon, puis on introduit la bouteille dans un four Perrot déjà rouge en ayant soin de laisser le tube ouvert. Après 4 minutes environ, la réaction se produit brusquement avec un bruit sourd et l'on voit sortir de l'appareil une flamme jaune intense, qui est quelquefois accompagnée d'une gerbe d'étincelles. On ferme immédiatement le tube avec un bon bouchon de liège. On retire la bouteille du four, et on la plonge dans un bain d'eau de manière à la refroidir aussi vite que possible. On obtient de 36 à 38 grammes de produit dont chaque gramme fournit de 52 à 54 centimètres cubes d'acétylène à 97-98 p. 100. La masse contient 38 p. 100 de carbure de baryum avec de la magnésie, un peu de charbon en excès et une trace de carbonate non décomposé.

Au four électrique on opère en chauffant avec un courant de 350 ampères et 70 volts un mélange de 50 grammes de baryte et 30 grammes de charbon ou de 150 grammes de carbonate et de 25 grammes de charbon.

*Propriétés.* — Le carbure de baryum préparé au four électrique est une masse noire épousant la forme du creuset, ayant une cassure lamellaire ; c'est le plus fusible des carbures alcalino-terreux. La plupart de ses réactions répètent celles du carbure de calcium.

L'eau le décompose en baryte et acétylène.

Voyez. p. 65 les autres propriétés.

M. MAQUENNE indique que l'alcool absolu le décompose en donnant de l'acétylène et de l'alcoolate de baryum.

1. 1890. CL. WINKLER, *D. Chem. G.*, t. **23**, 120, 2642.

2. 1892. L. MAQUENNE, *Bull.* (3), t. **7**, 366.

3. 1893. L. MAQUENNE, *Ann. chim. et phys.* [6], t. **28**, 257.

4. 1894. H. MOISSAN, *C. R.*, t. **118**, 683 [1894, *Bull.* (3), t. **11**, 1007].

Réactions des carbures alcalinoterreux

	C <sup>o</sup> Ca	C <sup>o</sup> Sr	C <sup>o</sup> Ba
H.....	Rien.	"	"
Cl.....	245°, inc.	197°, inc.	140°, inc.
Br.....	350°, inc.	174°, inc.	130°, inc.
I.....	305°, inc.	182°, inc.	122°, inc.
O.....	R.s., inc.	R. inc.	R. v., inc.
S.....	500°, inc. (CS <sup>2</sup> )	500°, inc. (CS <sup>2</sup> ).	> 120°, inc. (CS <sup>2</sup> ).
Se.....	"	500°, inc. (CSe <sup>2</sup> )	500°, inc.
Az.....	1200°, rien	1200°, rien.	1200°, rien.
P.....	R., att. s. inc.	R. s., viv. inc.	R. s., viv. inc.
As.....	Vap. inc.	> R. s., atlaq.	> R. s., atlaq.
Si, Bo.....	R. b., rien.	1000°, rien.	1000°, rien.
Na, Mg, Sn.....	Rien.	"	"
Sb.....	R. s., alliage Sb.Ca.	"	"
Fe.....	> R. s., alliage Fe.Ca.	"	"
HCl gaz.....	R. v., inc.	"	"
AzO <sup>3</sup> Hfumat.....	Rien à froid.	Rien à froid.	Rien à froid.
SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> fumat.....	Att. lente.	Att. lente.	Att. lente.
CrO <sup>3</sup> fondu.....	Inc.	"	"
ClO <sup>3</sup> K, AzO <sup>3</sup> K fondus.....	R., inc.	"	"
PbO <sup>2</sup> .....	< R. s., inc.	"	"
Acides étendus.....	Comme H <sup>2</sup> O.	Comme H <sup>2</sup> O.	Comme H <sup>2</sup> O.

D'après VENABLE et CLARKE (1895, *J. Am. Chem. Soc.*, p. 306), l'oxygène et l'air seraient sans action sur le carbure de calcium, même au rouge; le chlore, le brome et l'acide chlorhydrique le décomposeraient à une température assez élevée. Ces indications sont, on le voit, beaucoup moins précises que celles de M. H. MOISSAN qui a indiqué les températures de réaction.

Carbure de magnésium

Ce carbure n'a pas été préparé pur.

M. BERTHELOT dans son mémoire sur les acétylures a indiqué que le magnésium chauffé avec précaution dans l'acétylène forme un acétylure décomposable par l'eau (1).

M. MOISSAN a refait cette expérience et obtenu un carbure de magnésium impur, mélangé de charbon, fournissant nettement de l'acétylène au contact de l'eau froide. Il s'est en outre assuré que ce carbure impur chauffé au four électrique pendant 6 minutes avec un courant de 600 ampères et de 60 volts laissait un résidu ne don-



nant plus trace d'acétylène par l'action de l'eau : le carbure avait été décomposé totalement et vite. On ne saurait donc le préparer au four électrique en réduisant la magnésie par du charbon. Cette circonstance, jointe au peu de fusibilité de la magnésie, justifie l'emploi de cette substance dans certains modèles de four électrique (2).

1. 1866. M. BERTHELOT, *Ann. chim. et phys.* [4], t. 9, 385.

2. 1898. H. MOISSAN, *C. R.*, t. 126, 302 [*Bull.* (3), t. 19, 863].

## CHAPITRE IV

### CARBURES DES MÉTAUX DES TERRES RARES

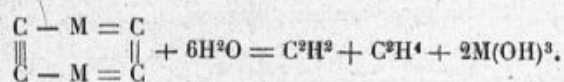
Dans le groupe des métaux des terres rares, nous connaissons les carbures d'yttrium, de lanthane, de cérium, de néodyme, de praséodyme, de samarium.

Si l'on considère ces métaux comme trivalents, leurs carbures ont la formule  $C^2M'''$ , tandis qu'on aurait la formule  $C^4M'''^2$  si on les considérait comme bivalents. C'est à la première opinion que l'on se range généralement.

La formule est alors la même que celle des carbures alcalino-terreux, mais on conçoit que si le métal, sous l'influence de l'eau par exemple, retourne à son type normal trivalent, on ne puisse rattacher les carbures des terres rares au type acétylénique ordinaire. L'expression la plus simple de décomposition serait :



Cette réaction ne se réalise pour aucun d'eux. Si l'on doublait la formule comme l'écrit M. O. PETERSON,  $C^2M$  ou  $C^4M^2$ , on pourrait supposer encore une sorte de type mixte, acétylure et éthylénure :



Cette hypothèse est aussi inutile que l'autre ; l'expérience montre,



que ces carbures sont détruits par l'eau avec production de carbures gazeux, liquides et même solides, saturés ou non saturés.

Le carbure de thorium a aussi la formule  $C^2M$  ; bien que le métal soit tétravalent, nous le plaçons à la suite des carbures des métaux trivalents des terres rares. Sa place se trouvera justifiée par les propriétés que présente le carbure dans ses grandes lignes.

Voici d'ailleurs un tableau résumant les moyennes des analyses faites par M. MOISSAN sur les produits de décomposition de ces carbures par l'eau ; on sera frappé de ce que la composition des gaz ne varie guère lorsqu'on passe d'un carbure à l'autre (sauf pour le carbure de thorium) :

	$C^2Y$	$C^2La$	$C^2Ce$	$C^2Nd$	$C^2Pr$	$C^2Sm$	$C^2Th$
Acétylène.....	71,8	70-71,8	75-76,7	65,4-67,2	67,5-68,3	70,1-71,2	47,6
Éthylène.....	4,7	2-1	3,5-4,2	6,9-6,0	2,5-3,6	7,6-8,1	5,8
Méthane.....	18,9	28-27,8	21,5-20,3	27,3-26,8	30-28,1	22,3-20,7	23,4
Hydrogène....	4,7						17,1
		Peu de carb. Sol. et liq.	3,5 0/0carb liq. et sol.	Carbures. sol. et liq.	Carbures. sol. et liq.	Carbures. liq. et sol.	Carbures. liq. et sol.

Nous avons déjà insisté sur l'interprétation que M. BERTHELOT a donnée de cette décomposition, nous n'y reviendrons pas.

Ajoutons enfin que la composition des gaz est variable avec la nature des agents d'attaque, comme on le verra aux carbures de lanthane et de cérium.

Nos connaissances sur ces carbures sont dues presque en entier à M. MOISSAN qui les a préparés au four électrique. Nous rapportons toutefois à propos du carbure de cérium la tentative intéressante de CHILDREN laissée d'ailleurs tout à fait sans interprétation par son auteur.

M. L. TROOST a bien précédé M. MOISSAN, en 1893, en préparant le carbure de thorium ; de même, M. O. PETERSON, en 1895, en préparant quelques carbures de terres rares, mais ces savants n'ont étudié de ces carbures que leur composition, leur densité, et si la décomposition par l'eau est signalée, celle des produits formés n'est pas étudiée en détail.

### Carbure d'yttrium C<sup>2</sup>Y.

Masse bien fondue ; jaune, transparente en lames minces.  
D = 4,18 (O.P.) ; D<sub>18</sub> = 4,3 (M. & E).

Ce carbure a été préparé d'abord par M. O. PETERSSON dans les mêmes conditions que le carbure de lanthane.

MM. MOISSAN et ETARD l'ont obtenu en chauffant au four électrique à tube fermé pendant 5 à 6 minutes par un courant de 900 ampères et 50 volts, un mélange d'yttria et de charbon de sucre préalablement aggloméré par de l'essence de térébenthine et calciné au four Perrot.

*Propriétés.* — Le carbure d'yttrium se présente en lingots bien fondus, friables, à cassure nette. Au microscope on y distingue nettement des cristaux jaunes, transparents, parfois mêlés de graphite.

L'eau le décompose à froid en donnant un oxyde hydraté blanc et un mélange de carbures d'hydrogène où prédomine l'acétylène et où se rencontre un peu d'hydrogène. Voir page 68, la composition exacte de ce mélange.

Voyez p. 77, les autres propriétés.

1895. O. PETERSSON, *D. Chem. G.*, t. **28**, 2449.

1896. MOISSAN et ETARD, *C. R.*, t. **122**, 573 [1896, *Bull.* (8), t. **15**, 4271].

### Carbure de lanthane C<sup>2</sup>La.

Masse cristalline de couleur jaune ; transparente en lames minces.  
D = 4,72 (O.P.) ; D<sub>20</sub> = 5,02 (M).

M. O. PETERSSON l'a préparé en réduisant dans l'arc électrique d'un petit four à creuset de charbon un mélange d'oxyde de lanthane et de charbon ; il consommait un courant de 60 volts et de 40 à 100 ampères.



M. MOISSAN l'a préparé dans son four à tubes en chauffant pendant 10 minutes par un courant de 350 ampères et 50 volts un mélange de 100 grammes d'oxyde de lanthane et 80 grammes de charbon.

*Propriétés.* — Le carbure préparé par M. MOISSAN constitue des lingots homogènes, bien fondus, à cassure cristalline, de couleur moins foncée que celle du carbure de cérium ; celui de PETERSSON était jaune d'or ou jaune laiton. Les fragments examinés au microscope sont transparents et colorés en jaune ; ils possèdent un aspect cristallin très net. Leur densité est à 20°, 5,02, tandis que M. O. PETERSSON a indiqué 4,72 ; le carbure de ce dernier savant contenait sans doute du graphite ; M. PETERSSON signale du graphite dans le produit de décomposition par l'eau. M. MOISSAN a indiqué en effet que le carbure de lanthane fondu dissout du carbone et le laisse cristalliser sous forme de graphite.

L'eau attaque rapidement le carbure de lanthane à la température ordinaire ; il se forme de l'hydroxyde de lanthane et un dégagement de carbures gazeux : acétylène, éthylène et méthane contenant 85 p. 100 du carbone du carbure, le reste se retrouvant sous forme d'une petite quantité de carbures liquides et solides qui n'ont pu être séparés par l'éther de l'eau employée à la décomposition du carbure métallique. Voir p. 68 la composition du mélange gazeux.

J'ai fait sur le carbure de lanthane (\*) une attaque comparative par l'eau (I) l'acide chlorhydrique seul (II) et l'acide chlorhydrique en présence de perchlorure de fer. Voici les résultats obtenus à 12-13° :

	I.	II.	III.
Vol. pour 1 gr.	93 cc.	119 cc.	96 cc.
C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> %	91.0	88.8	96.7
C <sup>2</sup> H <sup>4</sup>	»	0.5	0.2
CH <sup>4</sup>	»	6.2	1.2
H	»	3.4	1.0
Az (1)	»	1.2	0.9

L'effet du chlorure ferrique est suffisamment manifeste pour qu'il soit inutile d'insister davantage (1).

(\*) L'échantillon utilisé, de même que celui de cérium, provenait de la maison Chenal, Douilhet et Cie.

(1) L'azote provient de l'air introduit forcément par les morceaux irré-

Voir p. 77 les autres réactions.

1895. O. PETTERSON. *D. Chem. G.*, t. **28**, 2419.

1896. MOISSAN, *C. R.*, t. **123**, 148 [1896, *Bull.* (3), t. **15**, 1293].

### Carbure de cérium $C^2Ce$ .

Masse homogène cristalline, composée de cristaux hexagonaux transparents, jaune rougeâtre.  $D = 5,23$

Ce carbure a été préparé en 1896 par M. MOISSAN, au four électrique.

Il est intéressant de rapporter qu'en 1815, J.-G. CHILDREN (1) essaya l'action de l'arc électrique sur l'oxyde de cérium et qu'il obtint un oxyde fondu lequel, abandonné à l'air pendant quelques heures, se changea en une poudre brun clair qui exhalait une odeur analogue à celle de l'*hydrogène phosphuré*; c'était sans doute un produit contenant une forte dose de carbure de cérium. Le carbure de M. MOISSAN abandonné à l'air se délite facilement, en effet, en se recouvrant d'une poudre de couleur chamois, en même temps qu'il se dégage une odeur alliée caractéristique, rappelant celle de l'allylène. Comme on le voit, les propriétés se ressemblent au plus haut point. Il est inutile d'ajouter que CHILDREN n'a donné rien de plus que ce qui est rapporté plus haut et qu'il ne parle pas de carbure de cérium.

Par contre, cette qualité fut attribuée par MOSANDER (2) à un produit totalement différent, obtenu en distillant l'oxalate céreux, et traitant le résidu par les acides étendus. Il restait un soi-disant carbure de cérium qui n'était pas attaqué par l'acide, mais qui séché et chauffé brûlait avec vivacité en laissant de l'oxyde cérique en

gouliers de carbure, et aussi sans doute du réactif cuivreux ammoniacal.

Il va de soi que les chiffres relatifs aux carbures autres que l'acétylène ne sont approchés qu'à un dixième environ de leur valeur, les mesures ayant porté sur un centimètre cube de gaz résiduel environ; l'emploi des petits tubes gradués de M. BERTHELOT permet cependant d'affirmer cette approximation.



poids égal à celui du produit soumis à la combustion. MOSANDER considéra ce corps comme un quadricarbure de cérium.

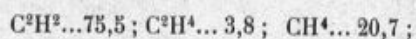
On l'obtient encore en calcinant le tartrate céreux. La substance de MOSANDER serait dans notre notation  $CeC^3$  ; cela ne correspond pas exactement à un poids égal d'oxyde cérique ( $Ce^{23}O^4$  ou  $Ce^{20}O^3$ ). L'existence de ce corps inattaquable par les acides paraît mal établie.

*Préparation de  $C^2Ce$ .* — M. MOISSAN obtient le carbure de cérium en chauffant au four électrique à tube fermé un mélange de 192 grammes de bioxyde de cérium  $CeO^2$  ( $Ce = 139$ ) avec 48 grammes de charbon de sucre. La réaction se fait à une température assez basse : pour 100 grammes de mélange, il suffit de 10 minutes avec un courant de 300 ampères et 60 volts ; pour 600 grammes, de 3 minutes avec 900 ampères et 50 volts.

*Propriétés.* — Le carbure de cérium se présente sous la forme d'un culot homogène à cassure cristalline. Finement pulvérisé, il se présente sous le microscope en fragments cristallins parmi lesquels se rencontrent des parties d'hexagones bien nettes, transparentes, d'un jaune rougeâtre. Abandonné à l'air libre, il se délite facilement en se recouvrant d'une poudre couleur chamois et exhale une odeur alliagée caractéristique rappelant celle de l'allylène. Fondu, il dissout le carbone et le laisse cristalliser sous forme de graphite.

L'eau le décompose vivement. En laissant tomber quelques gouttes de ce liquide sur un fragment de carbure, la température s'élève assez pour le vaporiser. En présence d'un excès d'eau, la réaction, violente au début, ne tarde pas à se calmer et ne se termine qu'après 10 à 12 heures. Le carbure produit par sa décomposition un hydrate de cérium blanc qui prend une coloration lie de vin au contact de l'air.

Les gaz qui se dégagent à froid sont formés d'acétylène, de méthane et d'un peu d'éthylène, en moyenne pour 100 volumes :



mais ces chiffres ne sont que relatifs. Avec l'eau glacée, par exemple, on a obtenu :



La proportion change encore si on remplace l'eau pure par de l'eau acidulée et elle varie avec la nature de l'acide. Tandis que l'acide chlorhydrique donne des carbures gazeux contenant 66 p. 100 d'acétylène, l'acide azotique fait monter la proportion à 83 p. 100. De plus, si l'on examine le résidu de la décomposition par l'eau, on peut en retirer par l'éther des carbures liquides saturés et non saturés contenant 3 à 4 p. 100 du carbone combiné.

L'effet spécial de l'acide azotique s'explique par l'action oxydante propre de cet acide. En utilisant comparativement l'eau (I), l'acide chlorhydrique au demi (II) et l'acide accompagné de chlorure ferrique, on obtient des résultats fort différents, en rapport avec les effets oxydants propres au chlorure.

	I	II	III
Vol. pour 1 gr.	62.3 <sup>cc</sup>	442 ; 446 <sup>cc</sup>	60 ; 55 ; 53 ; 62 <sup>cc</sup>
C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> %	72.5	76.1 ; 74.0	94.5 ; 94.7 ; 93.7 ; 92.1 (*)
C <sup>2</sup> H <sup>4</sup>	2.6	» 1.5	» 0.0 » »
CH <sup>4</sup>	} 24.9	» »	» 1.6 » »
H <sup>2</sup>		» »	» 2.1 » »
Az <sup>2</sup>	»	» »	» 1.6 » »

L'augmentation de richesse en acétylène est évidente ; mais le fait que l'acide chlorhydrique seul donne un volume de gaz plus considérable est difficile à interpréter (DELÉPINE).

Voir p. 68 la composition des carbures gazeux, comparée à celle des autres carbures des métaux de la même série et p. 77 les autres propriétés du carbure de cérium.

1. 1845. J.-CHILDREN, *Ann. chim.*, t. **96**, 120.
2. 1827. MOSANDER, *Ann. der Phys. und Chem.*, t. **11**, 415.
3. 1896. H. MOISSAN, *C. R.*, t. **122**, 357 [1897, *Bull.* (3), t. **17**, 261].

#### Carbure de néodyme C<sup>2</sup>Nd.

Masse cristalline ; cristaux hexagonaux jaunes, en minces lamelles.  
D = 5,45

M. MOISSAN a obtenu ce carbure en chauffant au four électrique

(\*) En laissant plusieurs jours le contact se prolonger.



pendant 4 minutes avec un courant de 900 ampères et 50 volts, un mélange de 250 grammes d'oxyde de néodyme  $\text{Nd}^2\text{O}^3$  et de 26 grammes de carbone.

*Propriétés.* — On a ainsi une masse fondue se détachant facilement du creuset. Les fragments laissent voir au microscope des lamelles hexagonales de couleur un peu plus foncée que celle du carbure d'aluminium.

Le carbure fondu dissout le carbone et le laisse séparer sous forme de graphite.

L'eau le décompose en donnant les mêmes gaz que les carbures de terres rares, avec un peu moins d'acétylène cependant : voir p. 68 ; il se forme aussi des carbures liquides et solides.

Voir p. 77 les autres réactions.

#### **Carbure de praséodyme $\text{C}^2\text{Pr}$ .**

Masse cristalline, jaune en lames minces.  $D = 5,10$

On le prépare comme le carbure précédent, sauf que l'on part de l'oxyde noir de praséodyme  $\text{PrO}^2$  et que l'on porte à 32 grammes la dose de charbon.

Les propriétés vis-à-vis de l'eau (voir p. 68) et des autres agents sont en tous points semblables à celles du carbure de néodyme.

1900. H. MOISSAN, *C. R.*, t. 131, 595.

#### **Carbure de samarium $\text{C}^2\text{Sm}$ .**

Sous une faible épaisseur, couleur jaune ; cristaux hexagonaux.  $D = 5,86$ .

Le carbure de samarium a été préparé par M. MOISSAN en chauffant au four électrique 200 grammes de samarine  $\text{Sm}^2\text{O}^3$  avec 20 grammes de charbon pendant 4 minutes avec un courant de 900 ampères et 45 volts.

*Propriétés.* — Il se présente en masses dont l'éclat métallique

est plus prononcé que celui des carbures de néodyme et de praséodyme. De petits fragments examinés au microscope étaient transparents, colorés en jaune et quelques parcelles présentaient des contours hexagonaux bien nets.

Voir p. 68 l'action de l'eau ; on y remarquera que la dose d'éthylène ou plus exactement de carbures éthyléniques s'y exagère ; les chiffres relatifs au formène et à l'hydrogène sont désignés par M. MOISSAN comme se rapportant aux carbures forméniques et à l'hydrogène ensemble.

Voir p. 77 les réactions avec les divers corps minéraux simples et composés.

1900. H. MOISSAN, *C. R.*, t. 131, 924.

#### **Carbure de thorium C<sup>2</sup>Th.**

Masses bien fondues ; jaunes, transparentes en lames minces.

$D_{15} = 10,15$  (T) ;  $D_{18} = 8,96$ , (M. et E.).

Le carbure de thorium a été préparé par M. L. TROOST en chauffant dans l'arc électrique fourni par un courant de 30-35 ampères et 70 volts, un mélange de thorine et de charbon. M. TROOST obtint ainsi une masse métallique fondue contenant 9 p. 100 de carbone, de formule voisine de C<sup>2</sup>Th par conséquent. On peut obtenir une fonte plus riche en thorium en faisant la réduction dans une coupelle brasquée à la thorine (1).

MM. MOISSAN et ETARD ont utilisé un courant de 900 ampères et 50 volts agissant pendant 4 minutes sur un mélange de 71 grammes de thorine et 6 grammes de carbone préalablement aggloméré au moyen d'essence de térébenthine et calciné au four Perrot (2).

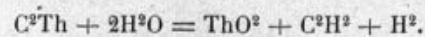
*Propriétés.* — Le carbure de thorium est une masse homogène bien fondue, à cassure cristalline et se clivant avec facilité ; au microscope, on y distingue de petits cristaux jaunes transparents, mélangés de lamelles de graphite.

Les densités données par M. TROOST d'un côté et par MM. MOISSAN et ETARD, de l'autre, diffèrent de plus de 10 p. 100. Cela



tient sans doute à ce que le carbure de ces derniers contient davantage de carbone. La formule  $C^2Th$  ( $Th = 232$ ) exige 9,37 p. 100 de carbone, M. TROOST indique 9 p. 100 ; MM. MOISSAN et ETARD, 10,43 p. 100 (en moyenne).

Le carbure de thorium se délite à l'air. L'eau le détruit en donnant un mélange de carbures d'hydrogène moins riche en acétylène et plus riche en hydrogène que celui des autres carbures de terres rares. Le carbure de thorium dégagerait en effet théoriquement plus d'hydrogène que les autres carbures s'il ne se formait que de l'acétylène.



Voir p. 68 la composition des gaz et p. 77 les autres réactions.

1. 1893. L. TROOST, *C. R.*, t. **116**, 1227.
2. 1896. MOISSAN et ETARD, *C. R.*, t. **122**, 573 [1896, *Bull.*, (3), t. **15**, 1271.

*Réaction des carbures des métaux des terres rares.*

	C <sup>v</sup> Y	C <sup>v</sup> La	C <sup>v</sup> Ce	C <sup>v</sup> Nd (et C <sup>v</sup> Pr)	C <sup>v</sup> Sm	C <sup>v</sup> Th
H.....	-	-	-	-	-	-
F.....	A. fr. atlaq.	Lég. ch., inc.	Lég. ch., inc.	R., rien.	1000°, rien.	•
Cl.....	< R. s., v. inc.	250°, inc.	230°, inc.	Lég. ch., inc.	Lég. ch., inc.	•
Br.....	< R. s., v. inc.	255°, inc.	> 230°, inc.	> R. s., inc.	Lég. ch., inc.	•
I.....	< R. s., v. inc.	Vap., inc.	> 230°, inc.	> R. s., inc.	R. s., inc.	•
O.....	Comb. fac.	R., inc.	R., v. inc.	R. s., sans inc.	R. s., inc.	•
S.....	Vap., comb.	R. v., att. faib.	Vap., inc.	400°, inc.	400°, comb., f. compl.	Lég. ch., v. inc.
Se.....	Vap., comb.	Att. pl. fac. que S.	< R. s., inc.	1.000°, att. compl.	> 400°, atlaq.	Vap., inc.
Az.....	•	800°, Tr., d'azoture.	Ram. v., rien.	1.200°, att. superf.	•	< R. inc.
P.....	•	7-800°. Rien.	Ram. v., rien.	•	•	•
HCl gaz.....	•	•	650°, inc.	R. s., inc.	R. s., f. inc. tr. vive.	R. s., inc.
HI gaz.....	•	•	R. s., inc.,	•	•	•
H <sub>2</sub> S gaz.....	•	•	Att., sulfure.	R., att. s. inc.	R., inc., sulf.	R. s., déc. s. inc.
AzH <sub>3</sub> gaz.....	•	R., lég. inc.	600°, rien.	R., azoture.	•	R. s., inc., azoture.
SO <sub>2</sub> H <sup>2</sup> concentré.....	A. chaud, SO <sub>2</sub>	A. ch., SO <sub>2</sub> .	A. ch., SO <sub>2</sub> .	A. ch. SO <sub>2</sub> .	A. ch., SO <sub>2</sub> .	•
AzO <sub>2</sub> H fumant.....	•	Rien.	Rien.	[Rien.	•	•
Acides étendus.....	•	Att. fac., gaz.	Att. fac., gaz.	Att. fac. gaz.	Att. facile.	Att. rapid.
KOH fondue.....	•	Att., H <sub>2</sub> dégagé.	Déc., H <sub>2</sub>	•	•	Incand.
CO <sub>2</sub> K <sup>2</sup> fondu.....	•	•	Attaque.	•	•	•
[NaO <sup>2</sup> , ClO <sup>2</sup> , AsO <sup>2</sup> ]K <sup>2</sup> fusa.....	•	Att. fac., inc.	Incand.	•	•	Incand.



## CHAPITRE V

### CARBURES A ASPECT DE MÉTAUX, ATTAQUABLES PAR L'EAU OU BIEN PAR LES ACIDES DILUÉS

Il existe un petit nombre de carbures à aspect de fontes, attaques par l'eau pure ou tout au moins par l'eau acidulée.

L'un, le carbure d'uranium  $C^3Ur^2$ , est un carbure à excès de carbone si l'on y considère l'uranium avec la valence qu'il possède dans l'oxyde uraneux  $UrO^2$  et les oxydes uranoso-uraniques  $Ur^2O^5$  ou  $Ur^3O^8$ , mais il serait saturé par rapport à l'uranium sexvalent de l'oxyde uranique  $UrO^3$ . Sa décomposition par l'eau fournissant des oxydes non saturés, il se rapproche ainsi du groupe des carbures des terres rares; cependant, en raison de sa presque saturation il ne fournit plus d'acétylène mais principalement du méthane et de l'hydrogène avec de l'éthylène et des carbures liquides et solides.

Un autre, le carbure de manganèse  $CMn^3$ , est, au contraire, à excès de métal. Sa décomposition par l'eau fournit du méthane et de l'hydrogène, conformément à la constitution théorique qu'on pourrait lui assigner.

Le carbure de fer a la même formule  $CFe^3$  que le carbure de manganèse; il s'en éloigne en ce qu'il est inattaquable par l'eau pure, mais il s'en rapproche beaucoup si l'on considère l'action des acides qui les attaquent tous les deux avec production de divers carbures d'hydrogène.

Enfin, le carbure de chrome  $C^2Cr^3$  constitue avec  $CFe^3$  le terme de

passage aux fontes inaltérables par les acides ; comme ce dernier, il est inattaqué par l'eau, mais attaqué par l'acide chlorhydrique étendu.

On plaçait autrefois l'uranium à côté du fer. Les fontes considérées, dans l'ordre, uranium, manganèse, fer, chrome, apportent des rapprochements nouveaux ; elles forment par degrés une transition entre les carbures de terres rares et les fontes inattaquables par l'eau et les acides, comme nous l'avons développé dans notre classification.

#### **Carbure d'uranium $C^3Ur^2$ .**

Masse fondue d'aspect métallique, à cassure cristalline.

Raye le quartz, non le corindon.

$D_{18} = 11,28$

Les oxydes d'uranium se réduisent facilement par le charbon au four électrique. En ne prenant pas de précautions spéciales, M. MOISSAN (1) a obtenu des fontes d'uranium à teneurs en carbone variables de 5 à 13,5 p. 100. Ces fontes peuvent être affinées et transformées en métal pur (3).

Pour avoir le carbure, M. MOISSAN chauffe au four électrique pendant 8 à 10 minutes, avec un courant de 900 ampères et 50 volts, un mélange de 713 grammes d'oxyde vert  $Ur^3O^4$  et de 86 grammes de charbon ; on laisse refroidir la masse dans le four (2).

*Propriétés.* — Le carbure d'uranium se présente en fragments denses, d'aspect métallique, à cassure cristalline rappelant celle du bismuth. Il peut contenir du graphite. Examinés au microscope, les fragments sont nettement cristallisés, réfléchissent vivement la lumière et présentent parfois des surfaces carrées, régulières. Il raye le verre et le quartz, non le corindon.

Frappé avec un corps dur, il fournit comme l'uranium de brillantes étincelles. Pulvérisé au mortier d'agate sans précautions, il prend feu et la combustion se continue.

Lorsqu'on met des fragments de carbure d'uranium en présence de l'eau à la température ordinaire, il se produit lentement un dégagement gazeux qui s'accélère si la quantité d'eau est faible ou



si la température s'élève. Lorsqu'on opère à l'abri de l'air, il se fait en même temps un hydrate d'oxyde d'uranium de couleur verte.

Le gaz dégagé possède la composition suivante :

$C^2H^4$ ... 6,77 à 5,16 ;  $CH^4$ ... 78,05 à 80,60 ; H... 15,01 à 13,52.

Il n'y a pas d'acétylène. Le gaz dégagé ne contient que le tiers du carbone ; les deux autres tiers sont passés sous forme de carbures liquides et solides fort abondants ; si on distille ces carbures après les avoir extraits par l'éther, ils passent de 70° à 200° en laissant un résidu bitumineux. Les carbures distillés réduisent l'azotate d'argent ammoniacal.

La vapeur d'eau au rouge sombre décompose le carbure d'uranium avec incandescence, en fournissant un oxyde noir et un dégagement de gaz carbonique.

Voyez p. 108 les autres propriétés.

1. 1893. H. MOISSAN, *C. R.*, t. **116**, 347 [1894, *Bull.* (3), t. **11**, 11].
2. 1896. H. MOISSAN, *C. R.*, t. **122**, 274 [1897, *Bull.* (3), t. **17**, 13].
3. 1896. H. MOISSAN, *C. R.*, t. **122**, 1088 [1897, *Bull.* (3), t. **17**, 266].

#### Carbure de manganèse $CMn^3$ .

Masse cristallisée, métallique, à cassure lamellaire.  $D_{17} = 6,89$   
 $C \text{ diam.} + Mn \text{ sol} = CMn^3 \text{ sol} + 9CaI,9.$

Le carbure de manganèse a été préparé en 1875, par MM. TROOST et HAUTEFEUILLE (1) en maintenant le manganèse en fusion dans un creuset de charbon. On obtient ainsi un culot contenant 6,7 p. 100 de carbone, c'est-à-dire de composition  $CMn^3$ , donnant par refroidissement lent de véritables solides de clivage.

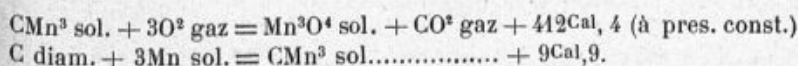
En réduisant les oxydes de manganèse par le charbon au four électrique, M. MOISSAN (3) a obtenu des fontes contenant de 6 à 14,5 p. 100 de carbone. Pour avoir le carbure même, il faut chauffer dans un four électrique à tube fermé, pendant 5 minutes avec un courant de 350 ampères et 50 volts, un mélange de

200 grammes d'oxyde salin  $Mn^3O^4$  et de 50 grammes de charbon de sucre ; avec 900 ampères, la réduction est presque instantanée (5). Ce carbure se produit donc depuis  $1.500^{\circ}$  jusqu'à  $3.500^{\circ}$ .

*Propriétés.* — C'est une masse métallique bien cristallisée à cassure brillante ; abandonnée à l'air, elle se délite avec rapidité.

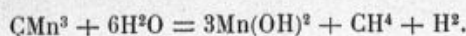
La détermination de la chaleur de formation du carbure de manganèse fut tentée par MM. TROOST et HAUTEFEUILLE ; leurs expériences, faites en attaquant deux fontes à 4,8 et 5,8 p. 100 de carbone ont montré que 1 gramme de chaque fonte dégageait respectivement 1190 et 1010 calories, soit une différence de 180 calories. Si l'on extrapole ces résultats, on trouve que l'union de 3Mn avec C dégage  $191^{Cal}, 4$ . Cette valeur considérable et invraisemblable montre que ces expériences ne sauraient avoir d'autre portée que le signe thermique.

En brûlant le carbure de manganèse dans la bombe calorimétrique, M. LE CHATELIER (4) a trouvé effectivement une valeur bien différente. On a :



Il en résulte que la combinaison du manganèse et du carbone a lieu avec dégagement de chaleur.

Le carbure de manganèse décompose l'eau à froid en donnant un hydrate manganeux blanc et volumes égaux de méthane et d'hydrogène sans produits accessoires (5).



Les acides étendus l'attaquent facilement et l'acide chlorhydrique, en particulier, fournit des carbures d'hydrogène liquides, comme avec la fonte de fer.

D'après CLOEZ (2), un ferromanganèse contenant 5 p. 100 de carbone combiné, 56,5 p. 100 de fer et 38,2 p. 100 de manganèse donne par l'action de l'acide sulfurique des quantités énormes de carbures forméniques et éthyléniques, mais l'eau bouillante ne l'attaque pas.

DELÉPINE.

6



Au contraire, une fonte de manganèse contenant 82 p. 100 de Mn, 9,5 p. 100 de fer et 5 p. 100 de carbone combiné décompose facilement l'eau à 100° avec dégagement d'hydrogène et production de gouttelettes huileuses qu'on peut condenser et recueillir; en outre, le gaz brûle avec une flamme éclairante, preuve évidente de la présence dans ce gaz d'une matière hydrocarbonée volatile; ce gaz donne un quart de son volume de gaz carbonique par combustion eudiométrique; il contient des carbures attaquables par l'acide sulfurique et absorbables par le brome.

Ces caractères rapprochent formellement le manganèse carburé du carbure d'uranium.

Voir p. 108 les autres réactions avec diverses substances minérales.

1. 1875. L. TROOST et P. HAUTEFEUILLE, *C. R.*, t. **80**, 964.
2. 1878. S. CLOEZ, *C. R.*, t. **86**, 1248.
3. 1893. H. MOISSAN, *C. R.*, t. **116**, 349 [1894, *Bull.* (3), t. **11**, 13].
4. 1896. H. LE CHATELIER, *C. R.*, t. **122**, 80.
5. 1896. H. MOISSAN, *C. R.*, t. **122**, 421 (1896, *Bull.* (3), t. **15**, 1266).

### Carbures de fer.

La littérature mentionne plusieurs espèces de carbures de fer: les uns existent dans les aciers et les fontes; les autres sont issus de la calcination des ferrocyanures. Nous étudierons ces derniers séparément au chapitre X.

#### Carbure de fer des aciers et fontes $\text{CFe}^3$ .

Cristaux d'un blanc brillant, apparaissant au microscope sous forme de minces lamelles ou d'aiguilles, pouvant atteindre un millimètre.

Magnétique.  $D_{23} = 6,944$  (Campbell);  $D_{16} = 7,07$  (Moissan).  
Chaleur de formation négative (?).  
Raye l'apatite, non le verre à vitre.

L'histoire du carbure de fer offre un intérêt considérable et nous nous proposons d'en rapporter ici les étapes successives. Nous avons

déjà dit que la notion certaine que le fer se combinait au carbone était due à VANDERMONDE, BERTHOLLET et MONGE (5).

Nous ne voulons pas nous occuper ici de la façon dont on combine le carbone au fer pour obtenir les produits industriels.

Nous rappellerons que cette carburation peut se faire par cémentation, c'est-à-dire par addition de carbone au fer doux, par l'intermédiaire de matières charbonneuses fixes ou gazeuses (\*) entourant le métal porté au rouge et même au-dessous, en tout cas solide; par fusion du fer doux au contact du charbon pur; ou enfin par action d'un excès de charbon sur l'oxyde ou le carbonate de fer.

Les produits industriels sont désignés sous le nom d'aciers ou de fontes.

En principe, l'acier est du fer uni intimement à une dose de carbone allant de quelques millièmes à un centième et demi au plus; les fontes contiennent le même métal uni à une plus forte dose de métalloïde allant de deux à cinq centièmes.

Dans l'acier, le fer et le carbone ne paraissent pas être toujours dans le même état, suivant les traitements qu'on lui fait subir, tels que la fusion, le recuit, le laminage, la trempe; dans les fontes, le carbone peut être simplement interposé en grande partie (fonte grise) ou totalement combiné (fonte blanche). On voit par là quelle diversité présentent les produits contenant du fer et du carbone.

En application, la variété est encore bien plus grande: d'autres métaux, comme le manganèse, le chrome, le nickel, le tungstène, le molybdène, le titane, le vanadium, etc., et d'autres métalloïdes, principalement le silicium et le phosphore s'ajoutent accidentellement ou sont ajoutés volontairement aux fontes et aux aciers et en modifient à l'infini la composition et les propriétés.

L'acier se présente sous une multitude d'états qu'il peut acquérir par la trempe et le recuit, états définis pour un même acier par les modes de trempe et les modes de recuit. Dans tout ce qui va

(\*) Diamant, graphite, charbon amorphe, bois, coke, houille, anthracite, charbon animal, cyanure, gaz carbonique, oxyde de carbone, cyanogène, gaz hydrocarbonés, etc.



suivre, il ne sera guère question des aciers trempés, ceux-ci constituant une sorte d'état particulier où la combinaison carbure de fer qui nous intéresse n'existe pour ainsi dire pas ou tout au moins n'a pas été isolée. Les aciers trempés, d'après ce que l'on pense à l'heure actuelle, seraient une solution solide de carbone dans le fer que l'on aurait saisie en l'état où elle se trouve à chaud, grâce à un refroidissement rapide qui ne permet pas à la combinaison de carbone et de fer de s'effectuer. Si on laisse, au contraire, la température descendre doucement, la combinaison s'effectue et cristallise au sein de l'excès de fer ; inversement, si l'on chauffe progressivement un acier trempé on arrive, après un refroidissement lent, au même résultat que précédemment, on a de l'acier recuit. Le laminage conduit plus ou moins aussi à cet état.

Ces phénomènes où le carbone solide réagit sur le fer solide et où le carbure formé cristallise dans le solide, montrent que le fer laisse se mouvoir les molécules de carbone et de carbure de fer comme s'il était liquide ; cette même notion rend par là même bien compte de la carburation du fer par les corps solides ou gazeux dont nous avons parlé.

Nous ne nous occuperons ici des aciers et des fontes qu'en tant que carbures de fer ou plus exactement en tant que contenant du carbure de fer  $\text{CFe}^3$ . On trouvera à propos des carbures doubles, quelques notions sur la répartition chimique des éléments des fontes ou des aciers spéciaux.

Il a fallu un siècle pour passer de l'observation fondamentale de VANDERMONDE, BERTHOLLET et MONGE, que le carbone s'unit au fer, à la connaissance à peu près exacte de la répartition de ces éléments dans les aciers et les fontes (non trempés). On s'en étonnera peut-être lorsqu'on verra plus loin comment on arrive assez rapidement à isoler le carbure de fer dans l'acier, mais la préparation d'un produit constant n'est pas aussi facile qu'on le croirait d'abord.

Nous ferons débiter cet historique à RÉAUMUR. Avant les recherches de ce savant, on savait certes, depuis des siècles préparer les aciers et les fontes, mais ce qui caractérise l'œuvre de RÉAUMUR, c'est que d'aléatoire, empirique ou secrète, la préparation de l'acier devint rationnelle et soumise à la volonté du fabricant.

En 1722, RÉAUMUR apprit à convertir le fer forgé en acier, et il

indiqua comment on pouvait être en quelque sorte maître de faire de l'acier avec du fer et un ciment. Mais il était loin de connaître les relations positives existant entre le fer et l'acier et ce n'était certes pas la composition du ciment qui pouvait l'éclairer. Ce ciment dans lequel on chauffait le fer pendant 8 à 10 heures au rouge blanc se composait, en effet, suivant le degré d'acièreté qu'on voulait communiquer au fer, des ingrédients suivants :

	Cément fort	Cément faible
Suie de cheminée réduite en charbon. . . . .	16 onces	8 onces
Charbon pilé . . . . .	8 —	8 —
Cendres. . . . .	8 —	16 —
Sel marin . . . . .	5 —	4 —

RÉAUMUR admettait que changer le fer forgé en acier c'était lui donner de nouveaux soufres et de nouveaux sels. L'essentiel était qu'on réussissait à aciérer le fer, si toutefois on prenait un métal de très bonne qualité, le fer de Suède, par exemple (1).

STAHL considérait l'acier comme du fer dont la métallisation était plus parfaite.

MACQUER, phlogisticien aussi, se rapprocha beaucoup plus de la vérité en disant que c'était du fer contenant moins de parties hétérogènes et une plus grande quantité de principe inflammable. Dans son *Dictionnaire de Chymie* (édition de 1789) (6), MACQUER admet que pendant la cémentation, le fer se combine avec une partie du phlogistique du ciment, sans qu'on soit obligé de le faire fondre. Le fer, dit-il, dans cette opération augmente de volume et de poids ; il paraît certain que les matières du ciment, et surtout le principe inflammable contribuent beaucoup à la transformation et se joignent matériellement au fer. Inversement, on peut décémenter l'acier au moyen de substances maigres, exemptes de principes inflammables et plutôt capables de l'absorber, comme les terres calcaires et les chaux.

Dans les faits relatés par MACQUER, il suffirait de mettre du charbon au lieu de phlogistique, pour être dans le vrai.

En réalité, à l'époque où parut l'édition de 1789, on connaissait au sens moderne la nature de l'acier, mais les exigences de la



librairie n'avaient pas permis à l'auteur d'introduire au commencement de son livre les notions nouvelles. Il en est de même dans l'*Encyclopédie méthodique* : au mot ACIER du tome I de la partie Chimie (p. 421), paru en 1786, de MORVEAU reproduit les idées phlogistiques, mais avant même la fin du premier volume, les auteurs avertissent du changement retentissant que vont produire dans la chimie les idées nouvelles introduites par LAVOISIER; dans la nomenclature qui y est intercalée, la classe des carbures est prévue : il n'y figure d'ailleurs que la plumbagine de la fonte qui fut longtemps considérée comme un carbure de fer.

La même *Encyclopédie* nous apprend encore au tome II, paru en 1805, sous la signature de FOURCROY, au mot FER, ce que l'on pensait de l'acier et des fontes. Elle ne fait guère que citer les travaux de VANDERMONDE, BERTHOLLET et MONGE.

En 1786, ces trois savants établirent ou crurent établir les faits suivants relatés dans la langue moderne de la chimie (5) :

Le fer (de Suède) ne contient plus que des doses infinitésimales de charbon, tandis que dans l'acier de cémentation il y a du fer combiné avec du charbon qu'il a absorbé du ciment et qui doit y être en certaine quantité pour que l'acier soit d'une qualité déterminée.

Il y a entre la fonte et l'acier cette grande différence que dans la fonte le minéral est toujours mal réduit, tandis que dans l'acier il l'est toujours d'une manière complète, et il y a cette analogie que dans l'une et dans l'autre de ces deux substances métalliques, le fer est combiné à la matière charbonneuse. Autrement dit, la fonte est du fer uni à une certaine dose d'oxygène et combiné en même temps à du carbone en plus ou moins grande dose.

La vérité est suivie de l'erreur.

Cependant, avant le travail de VANDERMONDE, BERTHOLLET et MONGE, RÉAUMUR avait considéré l'acier comme intermédiaire entre la fonte et le fer, et, bien plus, BERGMANN l'avait prouvé par des analyses (4). En traitant ces substances par l'acide vitriolique, il avait observé une dissolution totale avec le fer, incomplète avec la fonte et l'acier, la première laissant un résidu plus fort que le second. Ce résidu était une poudre noire attirable à l'aimant, convertible en rouille et soluble dans les acides. BERGMANN mentionne

la plombagine dans ces résidus, mais on ne savait pas ce qu'était cette substance.

L'erreur ne fut dissipée que près de trente ans après par KARSTEN, qui déclara formellement que la fonte ne contenait pas d'oxygène et que le fer qui s'y trouve est parfaitement réduit (8). Les expériences des laboratoires et les opérations industrielles s'opposent à toute conclusion autre.

D'où provenait cette erreur ?

Les trois savants avaient-ils voulu respecter une opinion de LAVOISIER (2) lequel avait dit en 1782 que la fonte était formée de  $\frac{7}{8}$  de fer et de  $\frac{1}{8}$  d'éthiops martial ? et concilier ces données avec la présence indéniable du carbone ?

S'étaient-ils basés sur ces faits établis par RINMAN et qu'ils contrôlèrent, à savoir que la fonte blanche dégage bien moins de gaz inflammable que le fer de Suède — et moins aussi que les fontes grises — ce qui s'explique naturellement si l'on admet que le fer est partiellement oxydé dans les fontes ?

Ou bien enfin, comme l'insinue KARSTEN, ont-ils par un zèle excessif pour les théories nouvelles, simplement substitué leurs vues à celles de phlogisticiens ? Comme la fonte passait pour manquer de phlogistique, c'est qu'elle contenait de l'air déphlogistiqué (oxygène).

KARSTEN n'hésita pas à reprocher aux chimistes français de n'avoir pas, au moins, fait la preuve de l'existence de l'oxygène dans les fontes. Comme d'après leurs propres expériences l'acier donne également moins de gaz que le fer de Suède, ils auraient dû aussi en bonne logique admettre dans l'acier la présence de l'oxygène. Ils ne le firent pas sans doute parce qu'ils y étaient contraints par le mode même de préparation de l'acier de cémentation, qui se fait sans l'intervention de l'oxygène.

C'est donc seulement à partir des recherches de KARSTEN que nous arrivons aux notions exactes de la nature brute des fers carburés, mais ces notions laissent encore inconnus les rapports entre le carbone et le fer.

On a donné pendant longtemps pour définition de l'acier et des fontes celles que nous avons prises pour point de départ. Il a fallu bien des recherches pour préciser le mode de distribution des cons-



tituants dans quelques cas et nous n'enviersons que ceux-là en tant qu'ils concernent le côté chimique de la question.

Nous laisserons de côté les modes de distribution de ce carbure dans la masse métallique ; ce n'est qu'un cas particulier des alliages ; on sait que cette distribution se reconnaît par l'examen microscopique de sections préalablement préparées au moyen de réactifs spéciaux. La technique de ces examens, la signification des résultats obtenus et leur interprétation constituent à eux seuls une véritable science, la *Métallographie*, dont M. OSMOND, plus particulièrement, a fait ressortir admirablement la fécondité. Le premier travail de MM. OSMOND et WERTH sur ce sujet parut en 1887, peu après la découverte du carbure de fer (26).

En ce qui concerne les fers carburés, le métallographe est conduit à y supposer l'existence de constituants autres que le fer et le carbure  $\text{CFe}^3$  ; mais le plus souvent ces constituants sont eux-mêmes d'ordre physique, c'est-à-dire formés de  $\text{CFe}^3$  et de fer assemblés de telle ou telle autre manière ; quelques uns cependant seraient d'après les auteurs des carbures différents. Comme on n'a pu isoler chimiquement ces espèces métallographiques, nous ne pouvons en parler ici. On trouvera, par exemple, dans le livre de M. L. GAGES sur le *Travail des Métaux dérivés du fer* des détails sur ces constituants, auxquels on a donné des noms : cémentite, perlite ( $\text{CFe}^{24}$ ), sorbite, martensite, hardenite, austenite, troostite.

Le carbure de fer  $\text{CFe}^3$  est la *cémentite*.

Nous ne pouvons non plus ici nous étendre sur les équilibres entre le fer et le carbone. On trouvera là théorie de cette question dans un mémoire de BAKHUIS ROOZEBOOM (*Revue générale des Sciences*, 30 septembre 1900).

POUR VANDERMONDE, MONGE et BERTHOLLET, l'acier était un carbure de fer contenant beaucoup de fer et peu de carbone. A côté de ce carbure, il en existait un autre, la plombagine, qui se séparait de la fonte en fusion sursaturée de carbone. KARSTEN avait aussi cette opinion sur le graphite ; mais on a reconnu depuis que c'est en réalité un carbone contenant du fer interposé mécaniquement.

KARSTEN avait admis que le fer aciéreux et l'acier recuit contenaient un carbure  $\text{C}^3\text{Fe}$ , qu'il isolait en traitant ces métaux par

l'acide chlorhydrique ou sulfurique dilué ; après une attaque pas trop prolongée, il restait une masse indissoute, graphiteuse, magnétique, en lamelles brillantes, que l'on séparait par les alcalis d'une portion boueuse formée simultanément. Cette substance fournissait de 82 à 94 p. 100 d'oxyde de fer par incinération. Pour KARSTEN, c'était la combinaison sous laquelle le carbone existait dans les fers carburés sans graphite, en d'autant plus grande quantité que le refroidissement était plus rapide, mais faisant place au graphite si le refroidissement était lent. Le carbure était à son tour attaqué par l'action prolongée de l'acide sulfurique et laissait une boue brune (13).

On a ensuite longtemps admis plus ou moins implicitement qu'il existait un carbure de fer  $Fe^4C$ , correspondant à la limite de saturation ordinaire du fer par le carbone, dans les fontes blanches qui contiennent rarement plus de 5 p. 100 de carbone combiné.

Cependant, dès 1820, STODART et FARADAY avaient fait des expériences spéciales sur ce sujet (9) ; en chauffant de l'acier pur (sans éléments autres que Fe et C) ou du bon fer avec du charbon en poudre pendant longtemps à une chaleur intense, ils obtinrent un métal d'apparence très cristalline dont la cassure offrait parfois des facettes ayant au delà d'un huitième de pouce de large (0 m. 003 à 0 m. 004) ; plusieurs expériences donnèrent uniformément un produit contenant 94,36 p. 100 de fer et 5,64 p. 100 de carbone.

Ces résultats concordent remarquablement avec ceux de KARSTEN qui, en 1847, obtint pour limite 5,59 p. 100 de carbone (12).

C'est sans doute en s'appuyant sur ces chiffres que les auteurs de dictionnaires ou de traités de chimie adoptèrent la formule  $CFe^4$  ; pour ces fontes riches en carbone les chimistes cités s'étaient gardés pourtant d'en donner une et avec raison, la formule  $CFe^4$  exigeant 5,1 p. 100 de métalloïde.

Ce n'étaient là que des expériences synthétiques, qui ne fournissaient pas la solution. Celle-ci n'a été donnée que récemment et, chose remarquable, par des méthodes déjà plus ou moins utilisées bien longtemps auparavant, reposant toutes sur ce que le fer est plus attaqué que le fer carburé. S'il existe réellement dans l'acier ou la fonte blanche une répartition hétérogène du carbone, il y aura disparition en premier lieu du fer pur ou tout au moins le plus pau-



vre en carbone, partant, séparation de la portion la plus carburée. C'est un résultat que l'on connaissait fort bien et que l'on avait utilisé dans l'analyse des fers carburés. mais, préoccupés sans doute du seul résultat analytique, c'est-à-dire de concentrer, en quelque sorte, le carbone sous une forme facilement dosable dans une portion du résidu, la plupart des chimistes avaient négligé de s'assurer de la composition de ce résidu ou de chercher à l'avoir toujours identique à lui-même; pour leur but, ils avaient raison, puisque cette identité ne s'obtient, en général, qu'en sacrifiant une partie de la matière ferro-carbonée, mais ils laissèrent non résolue une question des plus intéressantes.

Nous citerons côte à côte les méthodes nouvelles permettant d'isoler le carbure de fer véritable et les méthodes anciennes, où l'on séparait ce corps accompagné de substances satellites mais englobant tout le carbone; ce parallélisme justifiera les lignes précédentes et fera ressortir le mérite des nouveaux chercheurs.

**Séparation par le mélange chromique.** — En 1862, ULLGREN proposa de doser le carbone des fontes en les attaquant au bain-marie par un grand excès d'acide chromique en présence d'acide sulfurique; le métalloïde passait à l'état de gaz carbonique. En réalité, il recommandait plutôt de se débarrasser d'une bonne partie du fer par le sulfate de cuivre, puis de traiter le résidu obtenu par le mélange sulfochromique (18).

C'est par l'attaque de l'acier dans des conditions plus ménagées que fut, en 1883, introduite dans la science la notion du carbure de fer véritable  $CFe^3$ , et nous en sommes redevables à Sir ABEL et W. DEERING (25). Ces savants opérèrent sur des disques d'acier laminé; ils les attaquèrent par des solutions de bichromate et d'acide sulfurique de concentrations variées renfermant par litre 100, 80 et 44 grammes de bichromate de potassium pour 90, 72 et 40 grammes d'acide sulfurique, et obtinrent sensiblement tout le carbone de l'acier sous forme d'un résidu contenant du fer, du carbone et un peu d'une sorte de charbon hydraté. Ce résidu traité par l'acide chlorhydrique ne laissait, à son tour, que 1 à 2 dixièmes de son carbone sans fer. En tenant compte de ce carbone supposé non combiné, ils trouvèrent pour le rapport du carbone combiné au fer, à peu près  $C : Fe^{3.27}$ . Une solution une fois et demie plus concentrée

que la première détruit plus des trois quarts de la combinaison de fer et de carbone ; on retombe évidemment dans le cas des analyses d'ULLGREN.

Le résultat fondamental de ces expériences a été de montrer que, dans de l'acier laminé à froid, le carbone existe non pas simplement diffusé dans la masse de l'acier, mais sous forme de carbure de fer défini, capable de résister aux effets oxydants d'un agent qui exerce une action dissolvante rapide sur le fer au sein duquel le carbure est réparti.

D'autres expériences montrèrent à SIR ABEL que dans l'acier recuit, le carbone est aussi complètement ou presque complètement à l'état de carbure  $\text{CFe}^3$ , régulièrement réparti dans la masse du fer ; l'acier laminé a les mêmes caractères ; dans l'acier trempé, la chute brusque de température paraît avoir pour conséquence d'empêcher la séparation du carbone sous forme de carbure ; chauffé quelque temps, l'acier trempé se rapproche, par une graduelle transformation de la combinaison de trempe, de l'acier refroidi lentement sans cependant atteindre le même état (25 bis).

A la suite des recherches de SIR ABEL, les investigations se sont multipliées : des méthodes variées appliquées à des aciers de diverses sortes ont toujours confirmé la formule  $\text{CFe}^3$ .

**Séparation par électrolyse.** — En 1861, W. WEYL avait indiqué que le fer carburé suspendu comme électrode positive dans l'acide chlorhydrique étendu se désagrège en donnant un dépôt contenant tout le carbone avec une dose notable de fer (16). En recueillant ce dépôt infiniment plus facile à brûler que l'acier ou la fonte en masse, on détermine facilement la teneur en carbone du métal employé. Un élément Bunsen suffit pour l'électrolyse.

En 1887, MM. OSMOND et WERTH ont répété cette expérience (28). Ils ont obtenu avec un acier à 0,45 p. 100 de carbone un squelette composé de paillettes graphitoïdes, qui a une composition variable avec le travail ultérieur subi par l'acier. Ils ont publié les analyses suivantes :

	Acier brut	Recuit	Trempé
Fe. . . . .	87,31	78,40	52,50
C . . . . .	6,78	12,00	48,90
Eau . . . . .	3,32	8,40	26,07



Suivant ces auteurs, ces résidus font explosion lorsqu'on les chauffe au bain d'air chaud, surtout s'ils proviennent d'acier trempé. Ces résultats ne renseignent guère sur la composition du carbure.

ARNOLD et READ étudièrent en 1894 des aciers à 0,96, 0,57 et 0,33 p. 100 de carbone et soumis :

1° A une température de 1.050°, suivi d'un refroidissement à l'air ;

2° A un recuit de 70 heures à 1.050°, suivi d'un refroidissement d'une durée de 100 heures (31).

Ces aciers furent placés au pôle positif d'une pile et soumis à l'électrolyse dans de l'acide sulfurique étendu ; il y eut perte d'une partie du carbone (8 à 26 p. 100) ; le résidu était cristallisé et mieux dans les échantillons recuits que dans les échantillons simplement échauffés et refroidis aussitôt ; ce résidu avait les teneurs suivantes en carbone p. 100.

Teneur de l'acier.	Teneur du résidu.	
	Acier chauffé.	Acier recuit.
0,96	7,72	7,23
0,57	7,70	7,44 ; 6,55
0,33	7,40	5,93 ; 6,26

On voit que la différence profonde des teneurs initiales fait place à une composition presque uniforme du résidu dont la formule se rapproche de  $\text{CFe}^3$  qui contient 6,66 p. 100 de carbone.

MYLIUS, FOERSTER et SCHOENE étudièrent aussi l'électrolyse de l'acier ; ils obtinrent des résidus contenant de 7 à 9 p. 100 de carbone (34 bis) ; les résultats sont moins bons que par l'emploi des acides par suite de la formation d'un peu de substance charbonneuse ; il y a tendance à excès de carbone, mais d'autres auteurs eurent des nombres plus serrés.

Entre autres, F.-D. CAMPBELL entreprit en 1896 des expériences spécialement dans le but de vérifier la formule  $\text{CFe}^3$  (35). Il utilisa un acier fondu au creuset contenant 1,29 p. 100 de carbone et divisé en barres de 5 centimètres de large, 1 cm. 5 d'épaisseur et 30 centimètres de long, puis recuit pendant 60 heures ; ces barres furent ensuite découpées en prismes de  $0,5 \times 1,5 \times 15$  et électrolysées après avoir été accrochées au moyen d'un dispositif spécial à un

même cercle de cuivre relié au pôle positif d'une batterie d'accumulateurs ayant une force électromotrice de 8 volts. Le pôle négatif était un cylindre de platine placé au centre du cercle dans un vase poreux. Le liquide électrolytique était de l'acide chlorhydrique à 4 p. 100.

Après une électrolyse suffisante, on frottait les barres avec une brosse en fil d'aluminium et on séparait par une lévigation soignée les parties ténues d'avec la poudre gris d'acier détachée par la brosse ; cette poudre lavée à l'alcool, puis à l'éther, était séchée et enfermée dans des flacons secs. CAMPBELL fit 29 électrolyses successives qui enlevèrent 575 grammes d'acier et fournirent 55 gr. 1 de carbure pur, la moitié de ce que l'on aurait eu s'il n'y avait pas eu de perte. L'analyse de ce carbure correspond exactement à la formule  $CFe^3$  :

Trouvé : C, 6,646 et 6,625 ; Fe, 93,255 ; P, 0,026  
Calculé : C, 6,66 ; Fe 93,34.

**Séparation par les acides étendus.**— Les recherches de BERGMANN, de VANDERMONDE, BERTHOLLET et MONGE avaient bien montré que les acides étendus séparent des fontes et des aciers une poudre noire dissoluble ensuite par un contact prolongé ou par l'action de la chaleur, mais ces chimistes n'avaient pas étudié cette poudre. KARSTEN avait été un peu plus loin et reconnu que l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique dilué séparaient un carbure de fer dont l'analyse conduisait à  $C^3Fe$  (13).

En 1894, H. BEHRENS et R. VAN LINGE ont obtenu un carbure de fer contenant exactement 6,6 p. 100 de carbone en attaquant par l'acide sulfurique au quart, un acier de ciment fait avec du fer puddlé de Danemora ; ils avaient eu soin de séparer par une minutieuse lévigation les particules charbonneuses légères (32).

En 1896, F. MYLIUS, F. FÖRSTER et G. SCHOENE firent des recherches avec des aciers préparés dans des conditions toutes spéciales de pureté (34). Ils fondaient au chalumeau à oxygène, dans des cornues de porcelaine, du fer électrolytique avec du noir d'acétylène. L'acier fondu était ensuite recuit 4 heures au rouge sombre et divisé en petits disques de 2 millimètres. Comme agents d'attaque, ils étudièrent comparativement les acides chlorhydrique,



sulfurique et acétique employés à des concentrations différentes sans le secours de la pile. Leurs recherches montrèrent que le rendement en carbure dépendait de la nature de l'acide et de sa concentration et que le carbure est toujours cristallisé dans l'acier fondu recuit. Voici les résultats relatifs à un acier contenant 1,3 p. 100 de carbone, par conséquent 19,7 p. 100 de carbure si tout le carbone est sous cet état :

Acide	Rendement en carbure	Teneur du carbure en carbone
HCl 4N. . . . .	3 p. 100	6,42 p. 100
» 2N. . . . .	8 —	6,50 —
» 1/2 N. . . . .	15 —	6,49 —
SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> 4N. . . . .	12 —	6,71 —
» 1/2N. . . . .	17 —	6,64 —
C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup> N. . . . .	19 à 20 —	6,30 —

Le dernier résultat est important en ce qu'il montre que tout le carbone existe dans l'acier recuit sous forme de carbure CFe<sup>3</sup>.

MYLIUS, FÖRSTER et SCHÖNE ont aussi étudié des aciers préparés de la même façon mais forgés avant le recuit, ayant des teneurs allant de 0,1 à 3 p. 100 de carbone ; toujours ils eurent le même carbure cristallisé.

- Enfin ils ont constaté que ce carbure est bien un corps défini ; par attaque fractionnée, on a des résidus ayant la même composition que le produit initial.

**Eau iodée.** — D'après BERTHIER, l'attaque de l'acier fondu par l'iode ou le brome en quantité insuffisante laisse une masse graphitique qui conserve la forme du fer, mais peut être comprimée entre les doigts (10). Cette masse ressemble à celle qui reste des canons de fer longtemps immergés dans la mer ou le sol (\*). Si on met plus de brome ou d'iode, elle se compose de 81,7 de fer pour 18,3 de carbone, soit CFe (?); elle est magnétique. BERTHIER a observé que

(\*) Allusion à l'attaque que subit un fer carburé à l'air et à l'humidité en présence de sels. Le fer part le premier et il reste le carbure. On a vu des canons immergés depuis longtemps, s'échauffer spontanément après avoir été ramenés au jour et à l'air ; ce fait est à rapprocher de l'incandescence spontanée de certains carbures de fer pyrophoriques.

tant qu'il reste une portion de fer non décomposée, les réactifs ne touchent pas à la masse graphiteuse. On verra p. 104 que dans le cas d'un excès d'iode ou de brome on a des charbons hydratés et halogénés spéciaux.

Quoi qu'il en soit, il est fort probable que la masse purifiée convenablement conduirait à la formule  $\text{CFe}^3$ . On verra plus bas que l'eau iodée a fourni à M. MOISSAN un carbure parfaitement pur.

Jusqu'ici nous n'avons envisagé que des aciers.

En 1897, M. MOISSAN a étendu ces résultats aux fontes blanches préparées au four électrique (37). Si l'on a en vue la préparation du carbure de fer, il faut éviter la saturation complète de la fonte pour empêcher la formation de graphite. A cet effet, on chauffe au four électrique 500 grammes de fer pur dans un creuset qui fournira le carbone nécessaire ; sous 900 ampères et 60 volts, il suffit de 3 minutes. On ouvre ensuite le four, le creuset est saisi avec des pinces et trempé dans un vase rempli d'eau froide ; l'expérience est sans danger. Bref, on répète l'expérience de la production du diamant, sans se préoccuper de la réussite d'un culot fendillé ou non.

On obtient ainsi une fonte, sans graphite, contenant 3 à 4 p. 100 de carbone combiné ; elle est très dure, cassante, souvent d'un aspect cristallin remarquable.

Pour en séparer le carbure de fer, M. MOISSAN a suivi diverses méthodes en y ajoutant une purification au moyen d'acide nitrique fumant exempt d'eau agissant à 35° pendant 2 heures : les impuretés restantes, carbone amorphe, libre, carbures d'hydrogène liquides ou solides, passent à l'état de composés solubles, tandis que le carbure est inattaqué. On verse alors le mélange dans un grand excès d'eau, on décante ce dernier liquide, on lave à l'alcool, puis à l'éther, enfin on sèche dans l'anhydride carbonique à 100°, en ayant bien soin de ne retirer le carbure de ce dernier gaz que lorsqu'il est complètement refroidi.

On peut additionner l'acide nitrique d'une petite quantité de chlorate de potassium pour accélérer la purification ; on peut aussi substituer à ce mélange une solution aqueuse d'acide chromique à 10 p. 100.

Cette purification est nécessaire parce que la fonte en question contient une fraction de son carbone, sans doute à l'état de trempe.



M. MOISSAN a utilisé l'électrolyse, l'eau iodée et les acides étendus. Entre autres, l'acide azotique demi-normal fournit en quelques heures un carbure presque pur. Voici les analyses très concordantes avec la formule  $\text{CFe}^3$  qu'il a publiées (moyennes) :

	Fe	C
Carbure par électrolyse. . . . .	93,27	6,61
— par l'eau iodée. . . . .	93,48	6,66
— par les acides étendus . . . . .	93,32	6,60

Donc, la fonte ainsi préparée contient le même carbure que les aciers.

### Propriétés du carbure de fer

En général, le carbure de fer constitue des lamelles brillantes blanc d'argent, d'autant plus grandes, si elles proviennent d'acier, que le recuit a été plus prolongé (ARNOLD et READ) ; il peut se présenter sous deux formes, aiguilles ou lamelles atteignant jusqu'à 1 millimètre (MYLIUS, FÖRSTER et SCHÖNE) ; ces cristaux sont cassants et durs, mais leur dureté n'atteint pas celle du verre à vitre (5,2 à 5,3) ; on peut facilement les réduire en poussière au mortier d'agate (BEHRENS et VAN LINGE).

Leur densité, d'après CAMPBELL, est de 6,944 à 23°, d'après M. MOISSAN, de 7,07 à 16°.

La chaleur de formation du carbure dans la fonte serait négative d'après les expériences de MM. TROOST et HAUTEFEUILLE (22). Ces savants ont soumis comparativement à l'action du bichlorure de mercure, du fer doux, une fonte blanche contenant 4 p. 100 de carbone combiné et une fonte grise contenant 2,8 p. 100 de carbone combiné et 0,9 p. 100 de graphite et trouvé que la chloruration dégageait respectivement 827, 861 et 845 calories. Si l'on utilisait ces nombres en supposant que lesdites fontes sont formées de carbure  $\text{CFe}^3$ , juxtaposé à du fer doux et à du graphite, on trouverait, d'après les premiers résultats, que la formation de  $\text{CFe}^3$  absorbe  $20^{\text{Cal}},13$  et, d'après le premier et le troisième,  $20^{\text{Cal}},83$ . Malgré leur

concordance, ces valeurs doivent être considérées comme très approximatives ; nous avons vu combien étaient erronés les chiffres fournis pour le carbure de manganèse par la même méthode.

M. OSMOND a examiné des aciers recuits à 0,17, 0,54 et 1,17 et une fonte blanche de Suède à 4,10 p. 100 de carbone en les soumettant à l'attaque du chlorure double de cuivre et d'ammonium (27). Il semble, contrairement aux recherches de MM. TROOST et HAUTEFEUILLE, que les fers carburés soient au contraire exothermiques, car on observe un dégagement de chaleur d'autant plus faible que le métal est plus carburé. Mais, comme l'a fait remarquer M. OSMOND, cette conclusion ne saurait être affirmée ; dans les expériences de MM. TROOST et HAUTEFEUILLE, le carbone se sépare vraisemblablement à l'état métalloïdique, dans les siennes à l'état hydraté (voir plus loin). Autrement dit, dans les expériences de M. OSMOND, l'état final du carbone est inconnu. Le même savant a montré, en outre, que les mêmes échantillons, écrouis, étaient endothermiques par rapport aux premiers ; et, trempés, plus endothermiques encore. Il n'a pas traduit ses résultats en calories, mais seulement en valeur relative.

E. CAMPBELL et THOMPSON ont fait des recherches sur le même sujet et ayant déterminé la chaleur spécifique de la solution ( $\text{CuCl}^2$ ,  $2\text{H}^2\text{O}$ , 368 gr. 24 ;  $\text{KCl}$ , 325 gr. 80,  $\text{HCl}$  (41 p. 100) 255,01 ;  $\text{H}^2\text{O}$ , 1995,26) ils ont donné les résultats en calories ; il semblait résulter de ces recherches que le carbone s'unit au fer avec un dégagement de chaleur croissant jusqu'à 1 p. 100 de carbone, pour diminuer au-dessus, mais CAMPBELL revint sur le sujet, et finalement, après deux ans de nouvelles recherches pour chasser toute cause d'erreur, considéra les résultats antérieurs qu'il avait publiés comme faux (36).

En résumé, nous n'avons que des résultats impossibles à interpréter sur ce point spécial.

Le carbure de fer n'est pas fusible sans décomposition ; au rouge franc, il se détruit en charbon et fer carburé ne contenant plus que 4,6 p. 100 de carbone. On voit par cette expérience qu'on ne saurait en aucune circonstance préparer directement ce carbure ; il semble, dès que la température est suffisante pour que les éléments soient devenus mobiles, que le carbure ne soit stable qu'en



présence de fer libre. Cela explique aussi pourquoi la fonte blanche la plus riche, même préparée au four électrique, ne peut atteindre la composition  $CFe^3$ .

*Action de l'air.* — Le carbure de fer est inaltérable à l'air, mais dans des circonstances particulières encore imprécises, certains échantillons sont pyrophoriques; M. MOISSAN indique qu'il peut brûler au-dessous de  $150^\circ$ . MYLIUS, FÖRSTER et SCHÖNE ont reconnu que le carbure séché à  $100^\circ$  dans l'hydrogène est pyrophorique; cette propriété n'existe pas si on le sèche dans le gaz carbonique (34 bis).

A l'air humide, il s'altère rapidement (MOISSAN); il se convertit graduellement, mais complètement en oxyde ferrique et carbone; en le chauffant humide et le séchant alternativement à  $80^\circ$  pendant six semaines, on obtient un oxyde ferrique rouge brun et du charbon (CAMPBELL).

En réalité, ce n'est pas du charbon, mais un charbon hydraté, analogue à celui qui se forme dans les attaques de fer carburés par les oxydants. Tandis que le carbure de fer se dissout dans les acides sans résidus à l'abri de l'air, on obtient un charbon hydraté de formule  $C^{12}H^6O^3$  si l'on donne accès à l'oxygène.

L'emploi simultané de persulfate d'ammonium et d'acide sulfurique forme ce charbon hydraté en abondance (34 et 34 bis).

*Action de l'eau.* — Suivant M. MOISSAN, l'eau pure ou saturée de chlorure de sodium ou de chlorure de magnésium n'attaque pas le carbure de fer en tube scellé à des températures comprises entre 0 et  $150^\circ$ .

D'après MYLIUS, à  $140^\circ$  (sans doute de la vapeur) on obtient des gaz combustibles; l'attaque s'accroît avec la température: le fer se transforme en oxyde noir et le carbone en produits volatils. Au rouge, les gaz sont constitués par de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique, sans gaz des marais.

*Action des acides.* — CAMPBELL, en attaquant le carbure de fer par l'acide chlorhydrique chaud moyennement concentré, a obtenu un mélange d'hydrogène et de carbures d'hydrogène saturés et non saturés. Les trois cinquièmes du carbone du carbure passent à l'état gazeux. Pour 1 gramme de carbure on a environ 250 centimètres cubes de gaz contenant 15 à 17 p. 100 de carbures d'hydrogène, dont 9 à 10 p. 100 d'oléfines.

Les oléfines seraient principalement du butylène et du dibutylène ; les paraffines, de l'éthane et du butane.

MYLIUS, FÖRSTER et SCHOENE ont trouvé que 100 volumes de gaz dégagés contenaient 6 p. 100 de carbures seulement, de la série saturée et de densité de vapeur moyenne correspondant au pentane. La majeure partie du carbone passe en carbures liquides dont la nature n'a pas été déterminée.

Enfin, en chauffant ce carbure en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique dilué, M. MOISSAN a trouvé dans le gaz 13,7 p. 100 de méthane et 86,3 p. 100 d'hydrogène ; avec l'acide concentré, il a eu 26,5 p. 100 de méthane et 73,5 p. 100 d'hydrogène.

Ces résultats sont tous très dissemblables ; cela tient à ce que chaque auteur s'est placé dans des conditions apparemment différentes, mais aucun n'a, d'ailleurs, donné de résultats complets.

*Cas des fontes blanches.* — L'étude des fontes blanches paraît plus avancée. La nature des gaz et des liquides odorants qu'elles fournissent avec les acides a tenté plusieurs chercheurs, et les premières observations remontent fort loin.

PRIESTLEY avait appelé air inflammable extrêmement fétide le gaz hydrogène des fontes ; plus tard, RINMANN (1786) mesura les volumes divers de gaz dégagés des fontes, des aciers et du fer, et montra que non seulement le volume variait pour un même poids, mais encore que le gaz qui provenait de la dissolution de l'acier donnait plus d'air fixe ( $\text{CO}^2$ ) par sa combustion que celui qui résultait de la dissolution du fer doux. VANDERMONDE, BERTHOLLET et MONGE virent même fort bien les deux stades de cette attaque où il se sépare une poudre noire redissoluble dans l'air inflammable, d'où résultait la formation d'acide carbonique par combustion de cet air. Ils tirèrent de ce fait la conclusion que le poids de charbon trouvé après réaction n'était pas vraiment celui du métal et qu'il faudrait aussi analyser le gaz inflammable issu de ce métal.

Mais on se tromperait encore. PROUST, en effet, en 1799, a observé que les récipients où l'on dissout la fonte restent *engraissés* et que l'eau ne suffit point pour les nettoyer ; il faut employer de l'esprit-de-vin qui prend la même odeur que le gaz et blanchit par l'eau comme une dissolution d'huile essentielle (7). Les résidus carboneux contiennent aussi de cette huile odorante. Il y aurait donc



manque de carbone si l'on n'examinait que le gaz, bien que celui-ci entraîne la majeure partie de l'huile, comme on s'en assure en le faisant barbotter dans l'esprit-de-vin.

KARSTEN a signalé la dissolution totale de la fonte blanche et des aciers dans les acides sulfurique et chlorhydrique, bien qu'elle soit difficile (13). De cette disparition du carbone apparaît nettement la notion de carbone combiné opposée à celle de carbone interposé. Il a insisté aussi sur la conséquence nécessaire de l'existence de ces carbures qui contiennent de l'hydrogène plus condensé que l'hydrogène libre, c'est-à-dire la diminution forcée du volume du gaz comparé à celui que fournirait un poids égal de fer pur. Les acides oxydants, nitrique, eau régale, mettent à nu non un carbone pur, mais un résidu charbonneux.

Jusque-là, aucune démonstration de la nature du ou des principes odorants n'avait été faite. BERZÉLIUS fit la supposition que c'étaient des carbures d'hydrogène.

En 1858, M. BERTHELOT ne put constater la présence de gaz absorbables par le brome dans les gaz issus de la dissolution de la fonte dans l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu (14). Après leur combustion, ces gaz ne fournissaient même pas un demi p. 100 de gaz carbonique.

L'année suivante, SCHAFLEUTL essaya quelques déterminations et ne fit guère que supposer qu'il se trouvait dans le gaz de l'élaye  $C^2H^4$  et de l'éthyle  $C^2H^6$  (15).

En 1861, REYNOLDS démontra que le fer sans carbone ne donnait pas d'huile ; il se promit bien de faire beaucoup de cette huile, mais il n'en reparla plus (17).

La question fut reprise par HAHN, en 1864 ; ce savant étudia les gaz et l'huile formés dans l'attaque d'une fonte blanche lamelleuse de Teichhütte am Harze, préparée au vent froid (19).

Il s'assura de la présence des oléfines dans le gaz en mesurant l'absorption par un charbon imprégné d'acide sulfurique fumant ; avec un tube de 1 mètre de long, il se convainquit facilement de leur présence. Pour en établir la nature, HAHN fit passer les gaz dans le brome après lavage par l'eau, la potasse et une suspension d'oxyde de cuivre dans l'eau ; un jour d'un dégagement modéré suffisait pour faire disparaître 20 grammes de brome.

La distillation des bromures obtenus montra qu'on se trouvait en présence de bromures bouillant de  $143$  à  $181^{\circ}$ , depuis  $C^2H^4Br^2$  jusqu'à  $C^6H^{12}Br^2$ ; les différentes fractions donnèrent le rapport  $C : H^2 = 1 : 1$  à  $1,07$  avec la teneur en carbone se rapprochant de celle du bromure ayant le point d'ébullition de la fraction considérée. En faisant la dissolution à chaud, on faisait passer à la distillation le carbure en  $C^7$  (œnanthylène bouillant à  $95^{\circ}$ ). Il ne fut jamais possible de constater la présence d'acétylène.

La somme totale de gaz carbonique fourni par la combustion du gaz varie de  $19$  à  $40$  p. 100 du volume brûlé; les oléfines s'y trouvent en nature dans la proportion de  $3,4$  p. 100; les paraffines donnent  $7,90$  p. 100 de  $CO^2$  sur 100 volumes de gaz brûlé; elles n'ont pas été étudiées.

D'autres fontes, grises, donnèrent des gaz incomparablement moins carbonés.

Quant à l'huile non volatile restée dans le vase où se fait la réaction, suivant HAHN, elle a aussi en bloc la composition  $CH^2$ ; elle est incolore, plus légère que l'eau, bien fluide, s'épaissit à  $20^{\circ}$  sans se congeler; elle jaunit vite à l'air et est douée d'une odeur pénétrante et désagréable; l'acide sulfurique concentré l'attaque lentement; fumant, il la détruit; elle bout de  $100$  à  $290^{\circ}$  en laissant un résidu foncé, épais, d'odeur rance. Les portions à point d'ébullition élevé ressemblent au cétène  $C^{10}H^{20}$ . Cette huile contiendrait des principes du genre des essences, si l'on en juge par l'odeur camphrée que leur communiquent le chlore ou le brome.

Enfin, il reste dans le vase à réaction un charbon partiellement soluble dans l'alcool absolu et l'éther, de réaction acide.

Ainsi donc, d'après ces importantes recherches de HAHN l'attaque de la fonte blanche fournit des carbures éthyléniques de  $C^2$  à  $C^{16}$ .

En 1877, Ch. CLOEZ a complété ces résultats en opérant très en grand sur une fonte blanche manganésifère, il est vrai, contenant  $6$  p. 100 de manganèse et  $4$  p. 100 de carbone combiné (23). Il attaqua 200 kilogrammes de cette fonte par l'acide sulfurique; l'attaque est régulière; on peut l'activer en chauffant légèrement. CLOEZ obtint ainsi :



- 640 grammes de carbures huileux condensés dans les premiers laveurs ;
- 2.780 grammes de bromures éthyléniques ;
- 332 grammes de carbures forméniques isolés par l'action de l'acide sulfurique (sur les 640 grammes ?) ;
- 3.800 grammes de résidu insoluble supposé sec ;
- 408 grammes de produits huileux enlevés au résidu insoluble par l'alcool et séparés de ce dernier au moyen de l'eau.

CLOEZ n'a fourni que les résultats relatifs aux carbures forméniques. Par distillation fractionnée, il en a isolé 7 carbures définis paraissant identiques à ceux du pétrole ; savoir :

$C^{10}H^{22}$	Eb. 155-160°	$D_{15} = 0,760$	$C^{14}H^{30}$	Eb. 234-238°	$D_{15} = 0,813$
$C^{11}H^{24}$	178-180	769	$C^{15}H^{32}$	258	830
$C^{12}H^{26}$	195-198	782	$C^{16}H^{34}$	276-280	850
$C^{13}H^{28}$	215-220	793			

Le même auteur a aussi examiné des fontes plus riches en manganèse (24).

On n'a pas fait de nouvelles expériences depuis celles de CLOEZ et de HAHN. Cependant, l'étude de l'action si complexe des acides sur les fers carburés n'est pas complète.

On a vu, d'abord, en ce qui concerne le carbure de fer, que les résultats étaient pour ainsi dire insignifiants et même divergents ; on ne peut en tirer aucune conclusion générale, chaque opérateur ayant étudié cette réaction dans des conditions différentes.

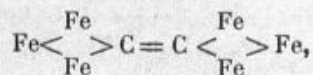
Ensuite en ce qui concerne la fonte, si les résultats sont plus avancés, ils contiennent encore bien des lacunes.

HAHN a considéré comme éthylénique toute l'huile formée ; CLOEZ a trouvé beaucoup de paraffines, l'acide sulfurique ne détruisant guère qu'un sixième de carbures. On serait assez fondé, par conséquent, à supposer que dans les carbures liquides il y a 5/6 de paraffines et 1/6 d'oléfines de  $C^6$  —  $C^{10}$  à  $C^{16}$ , mais cela n'est pas démontré. Enfin, CLOEZ aussi bien que HAHN n'ont pas donné la composition des carbures forméniques gazeux. Quant au produit resté dans la matière charbonneuse, il n'est que signalé.

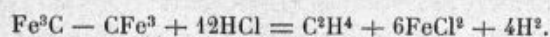
En dernier lieu, les proportions de chaque matière ne sont pas indiquées même grossièrement ; ce n'est pas trop avancer que de

dire que ces recherches pourraient être refaites, tant avec le carbure de fer qu'avec les fontes blanches.

Quoi qu'il en soit, il ressort bien nettement de ces travaux du plus haut intérêt que nous ne pouvons rien imaginer qui ne soit fantaisiste sur la constitution du carbure de fer. CAMPBELL a bien supposé qu'on pouvait l'écrire :



d'où résulteraient par l'acide chlorhydrique, de l'éthylène et de l'hydrogène.



L'éthylène serait condensable avec lui-même, ou avec l'hydrogène et les produits engendrés eux-mêmes condensables ou hydrogénables à leur tour. Cette supposition a contre elle la formation de méthane indiquée par M. MOISSAN et celle de tous les carbures en  $\text{C}^{2n+1}$  trouvés par CLOEZ. On en voit le peu fondé, si ces observations sont exactes.

**Séparation du carbone des fers carburés sous d'autres formes que celle d'hydrocarbures ou de carbure de fer.** — Le fait que certaines fontes ou aciers et le carbure de fer se dissolvent sans résidu dans les acides non oxydants met hors de doute la disparition du carbone sous forme d'hydrocarbures. Mais il existe d'autres modes d'attaque où le carbone est séparé sous d'autres formes. Nous ne citerons que les plus typiques en dehors de ceux qui ont pu être signalés plus haut ; ils se rapportent tous incidemment à des méthodes analytiques.

L'acide azotique ou l'eau régale, suivant KARSTEN, BERZÉLIUS, EGGERTZ, ne fournissent pas d'huile, mais une bouillie rouge brun qui passe partiellement en solution, et est fort différente de la bouillie brun noir obtenue avec les acides non oxydants. BERZÉLIUS reconnut que cette substance est soluble dans les alcalis, à la façon des matières humiques, en les colorant en brun noir.

BERZÉLIUS sépara des fers carburés tout le carbone, combiné ou non, en les traitant par du chlorure cuivrique en excès à 50° (11). Il



se fait un résidu qui est un mélange de charbon (?) et de cuivre, d'où l'on peut faire disparaître le cuivre par une nouvelle attaque avec du chlorure cuivrique concentré additionné d'acide chlorhydrique, ce qui fait passer le cuivre à l'état de chlorure cuivreux acide. ULLGREN se servit du sulfate de cuivre. On se tromperait considérablement si l'on considérait la matière noire comme du charbon. Ces deux savants le savaient fort bien et recommandaient de doser cet élément par une combustion : BERZÉLIUS, par combustion comme dans les analyses organiques ; ULLGREN, par oxydation sulfochromique.

P. SCHUTZENBERGER et A. BOURGEOIS ont examiné la substance charbonneuse (21) ; à cet effet, ils ont traité le cuivre carbonifère, non par le chlorure cuivrique, mais par le chlorure ferrique additionné d'acide chlorhydrique. C'est une substance brun noir pulvérulente, qui, séchée à 100°, contient, en faisant abstraction des impuretés, les éléments d'un hydrate de carbone  $C^{11}(H^2O)^3$ . Cent parties de fonte leur fournirent 7 parties de cette matière.

Chauffée brusquement à 250°, elle perd de l'eau tout d'un coup sans se boursouffler. L'acide nitrique ordinaire l'attaque brusquement et la transforme intégralement en une substance rouge brun, amorphe, soluble dans l'acide nitrique, l'alcool, les alcalis, l'ammoniaque, soluble aussi dans l'eau pure, mais précipitable par l'addition de sels neutres. La solution ammoniacale joue le rôle d'un sel. Ce corps a pour composition :  $C^{22}H^{17}(AzO^2)O^{14}$ . Il n'est certainement pas sans analogie avec ceux qui se forment dans l'attaque directe des fontes par l'acide azotique.

Ce que démontrent ces recherches, c'est que le carbone mis à nu de sa combinaison avec le fer est apte à entrer en combinaison avec l'eau.

Les oxydants, chlore, brome, iode, donnent de même des matières charbonneuses hydratées en réagissant sur les fontes en présence de l'eau. Entre autres, EGGERTZ reconnut que l'iode donnait une matière iodée de composition constante contenant après dessiccation à 100° :

C, ... 59,69 ; H<sup>2</sup>O, ... 22,50 ; I, ... 16,00.

Cela correspond presque exactement aux proportions  $C^{40}(H^2O)^{10}, I$ .

En attaquant les ferro-manganèses par le brome sous une couche d'eau, B. RATHKE (29) a obtenu un peu de bromure de carbone et une poudre noire qui, lavée à l'acide chlorhydrique, à l'acide fluorhydrique et à l'eau et séchée à 110°, contenait aussi des éléments halogènes :

C...,49,97 ; H...,2,42 ; Br,...21,25 ; Cl,... 1,45 ; O,...25,19.

Ici l'hydrogène et l'oxygène ne sont plus dans les rapports de l'eau. L'élément halogène n'est enlevé qu'aux deux tiers par les alcalis en même temps qu'il se forme un sel. La substance primitive elle-même se combine à l'ammoniaque. Il s'agit en somme de véritables matières humiques, à fonction acide.

Il semblerait presque d'après tous ces résultats qu'aucun réactif ne libère le carbone métalloïdique. On ne voit guère que le procédé de BOUSSINGAULT : ce procédé consiste à attaquer le fer carburé par une bouillie de chlorure mercurique et d'eau, à laver pour enlever le chlorure de fer et le sublimé en excès, puis à volatiliser au rouge sombre dans un courant d'hydrogène le calomel mêlé de la matière noire (20). C'est bien du charbon pur qu'il reste, comme BOUSSINGAULT s'en est assuré, mais cela ne prouve pas qu'il préexiste dans la matière séparée par le chlorure mercurique. Nous avons vu que MM. TROOST et HAUTEFEUILLE ont établi la formation endothermique des fontes en partant de la supposition que c'était du carbone. (Voyez p. 108 les autres réactions).

1. 1726. RÉAUMUR, *Mémoires de l'Acad. royale des sciences*, 273.
2. 1782. LAVOISIER, *Mémoires de l'Acad. royale des sciences*, p. 553.
3. RINMAN (cité par VAND., BERTH. et MONGE).
4. 1786. BERGMANN, *Mémoires de l'Académie (Eloge)*. [*Opuscles physic.* 3, 4, 1781.]
5. 1786. VANDERMONDE, BERTHOLLET et MONGE, *Histoire de l'Académie royale des sciences*, p. 132.
6. 1789. *Dict. de MACQUER*, 1, p. 40 [Nouv. éd. corrig.]
7. 1799. PROUST, *Journal de physique, de chimie et d'histoire naturelle*, 49, 155.
8. 1816. KARSTEN, d'après *Gilbert's Annalen der Physik*. N. F., 22, 429 et surtout son livre sur le fer.
9. 1820. STODART et FARADAY, *Ann. chim. et phys.* (2), 15, 127.



10. 1833. BERTHIER, d'après *Jahresbericht von Berzélius*, **14**, 130 (1835).
11. 1839. J. BERZÉLIUS, *Ann. der Phys. und Chem.*, **46**, 42.
12. 1847. KARSTEN, *J. f. prakt. Chem.* (1), **40**, 229.
13. 1853. KARSTEN, d'après *Handbuch der anorganischen Chemie*, 5<sup>me</sup> édit, t. **3** ; p. 186.
14. 1858. BERTHELOT, *Ann. chim. et phys.* (3), **53**, 116.
15. 1859. SCHAFHÉUTL, *J. f. praktisch. Chem.* (1), t. **76**, 272.
16. 1861. W. WEYL, *Ann. der Phys. und Chem.*, **114**, 507.
17. 1861. REYNOLDS, *Chem. News*, **4**, 4.
18. 1862. ULLGREN, *Ann. Chem. und Pharm.*, **124**, 59.
19. 1864. H. HAHN, *Ann. Chem. und Pharm.*, **129**, 57 [1864, *Bull.* (2), t. **1**, 220].
20. 1870. BOUSSINGAULT, *Ann. chim. et phys.* [4], **19**, 78.
21. 1875. P. SCHUTZENBERGER et A. BOURGEOIS, *C. R.*, **80**, 911.
22. 1875. L. TROOST et P. HAUTEFEUILLE, *C. R.*, t. **80**, 964.
23. 1877. S. CLOEZ, *C. R.*, **85**, 1003.
24. 1878. S. CLOEZ, *C. R.*, **86**, 1248.
25. 1883. SIR F. ABEL et W. DEERING, *J. of Chem. Soc.*, **43**, 303.
- 25 bis. 1885. SIR ABEL, *Chem. Soc. Ind. J.*, **4**, 284 ; d'après *Jahresbericht v. Chemie f. 1885*, 2022.
26. 1885. OSMOND et WERTH, *C. R.*, **100**, 450.
27. 1885. OSMOND, *C. R.*, **100**, 1228.
28. 1887. OSMOND et WERTH, *C. R.*, t. **104**, 1800.
29. 1890. B. RATHKE, *Ann. chem.*, t. **260**, 333.
31. 1894. ARNOLD et READ, *Journ. Chem. Soc.*, **65**, 788.
32. 1894. H. BEHRENS et R. VAN LINGE, *Zeit. f. analyt. Chem.*, **33**, 513.
33. 1894. F. MÜLLER, *Stahl und Eisen*, **14**, 849 ; d'après *Chemisches Centralblatt*, 1894, **2**, p. 788.
34. 1896. F. MYLIUS, F. FOERSTER et G. SCHOENE, *D. Chem. G.*, **29**, 2991.
- 34<sup>bis</sup>. 1896. MYLIUS, FOERSTER et SCHOENE. *Zeitschr f. anorg. Chem.* **13**, 38.
35. 1896. E.-D. CAMPBELL, *Am. Chem. Journ.*, **18**, 836.
36. 1897. E. CAMPBELL et P. THOMPSON, *Am. Chem. Journ.*, **19**, 754 et aussi E. CAMPBELL, *Ibid.*, t. **20**, 78 ; t. **22**, 205.
37. 1897. MOISSAN, *C. R.*, t. **124**, 716 [1897, *Bull.* (3), t. **17**, 540].

### Carbures de chrome.

M. MOISSAN a décrit deux carbures de chrome préparés au four électrique. La réduction de l'oxyde de chrome  $\text{Cr}^2\text{O}^3$  par le charbon,

faite sans précautions spéciales, donne des fontes contenant de 8 à 13 p, 100 de carbone, qu'on peut affiner par une nouvelle fusion avec de l'oxyde (1).

#### **Carbure de chrome $C^2Cr^3$ .**

Lamelles très brillantes ; à aspect gras.

Raye le quartz et même la topaze.  $D = 5,62$ (\*).

Ce carbure s'obtient lorsqu'on chauffe du chrome métallique avec un excès de charbon pendant 10 à 15 minutes par un courant de 350 ampères et 70 volts (2). On a un culot friable de composition  $C^2Cr^3$ .

Ce carbure se présente en lamelles très brillantes, d'un aspect gras.

L'eau ne l'attaque pas à la température ordinaire, ni à  $100^\circ$ .

L'acide chlorhydrique concentré ne l'attaque pas, ni l'acide nitrique fumant, ni l'eau régale, mais il est lentement attaqué par l'acide chlorhydrique étendu. Cette dernière réaction en fait un terme de passage entre le carbure de fer et les fontes inattaquables par l'acide chlorhydrique étendu.

Voyez p. 108 les autres réactions.

#### **Carbure de chrome $CCr^4$ .**

Aiguilles brillantes à aspect mordoré.

Raye le verre, difficilement le quartz.  $D = 6,75$

Ce carbure a été rencontré parfois par M. MOISSAN (2) à la surface des lingots métalliques de fonte de chrome sous forme d'aiguilles à aspect mordoré présentant souvent une longueur de 1 à 2 centimètres. On le rencontre aussi sous la forme d'aiguilles brillantes dans les géodes qui se forment au milieu de la fonte de chrome.

On le produit encore en chauffant à un violent feu de forge le chrome pur placé dans une brasque de charbon.

1. 1893. MOISSAN, *C. R.*, t. **116**, 349 [1894, *Bull.* (3), t. **11**, 13].

2. 1894. MOISSAN, *C. R.*, **119**, 185 [1894, *Bull.* (3), **11**, 1016].

(\*) D'après le *Four électrique*  $D = 6,47$ .



Réaction des carbures du groupe du Fer.

	$C^3U^2$	$CMn^3$	$CFe^3$	$C^2Cr^3$
F .....	Lég. ch., v. inc.	A fr., inc.	"	"
Cl .....	350°, inc.	Lég. ch., inc.	< 100°, inc.	"
Br .....	390°, inc.	"	100°, inc.	"
I .....	< R. s., att. s. inc.	"	R., inc.	"
O .....	370°, comb. v.	Lég. ch., inc.	< 150°, inc.	"
AzO .....	370°, comb. v.	Lég. ch., inc.	"	"
S vapeur .....	Fus. v., inc.	"	500°, inc.	"
Se .....	< Fus. v. inc.	"	"	"
Az .....	1100°, azoture.	"	"	"
HCl .....	600°, inc.	< R., inc.	600°, att.	"
H <sup>s</sup> S .....	600°, sulfure.	"	"	"
AzH <sup>3</sup> .....	R., azot (inc.).	R s., H, et azot.	"	"
AzO <sup>3</sup> H fum. ....	Att., à chaud.	"	Rien.	Rien.
Oxydants fondus.	Inc.	"	"	AzO <sup>3</sup> K, attaque
Ac. étendus....	Att. vive.	Attaque.	Attaque.	HCl, attaque KOH, att. lég.

## CHAPITRE VI

### CARBURES DE GLUCINIUM ET D'ALUMINIUM

Ces deux carbures doivent être rapprochés si l'on envisage leur propriété commune d'être décomposés par l'eau avec formation d'hydroxyde et de méthane, sans autre produit carboné accessoire.

Nous ne voulons pas ici prendre parti dans les discussions auxquelles prête la valence du glucinium, laquelle, on le sait, est double ou triple suivant la nature des réactions ou des propriétés utilisées pour l'établir. Avec  $Gl'' = 9,08$  la formule du carbure de glucinium est  $CGl^2$ ; avec  $Gl''' = 13,62$ , elle est  $C^3Gl^4$ . M. LEBEAU, à qui nous devons l'étude de ce carbure, a pris la dernière formule qui rattache l'analogie des formules  $C^3Gl^4$  et  $C^3Al^4$  à l'analogie d'action de l'eau.

#### Carbure de glucinium $CGl^2$ ou $C^3Gl^4$ .

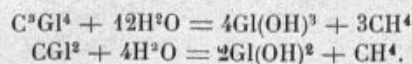
Cristaux microscopiques jaune brun, transparents.  
Raye facilement le quartz.  $D_{15} = 4,9$ .

M. LEBEAU (1) prépare le carbure de glucinium en chauffant au four électrique à tube 100 parties de glucine anhydre et 50 de charbon préalablement mêlés et agglomérés par de l'huile et chauffés au rouge sombre. On chauffe pendant 8-10 minutes avec un courant de 950 ampères et 40 volts. Avec des courants moins intenses, 350 ampères et 50-60 volts, on n'a guère qu'un azoture ou un mélange de carbure et d'azoture.



Le carbure de glucinium pur se présente en cristaux microscopiques jaune brun, transparents, rappelant ceux du carbure d'aluminium et présentant comme ce dernier des facettes hexagonales.

L'eau le décompose lentement à la température ordinaire avec production de glucine hydratée et de méthane :



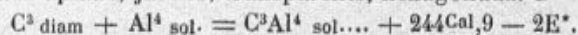
Cette réaction est très lente même en liqueur acide ; elle se produit, au contraire, rapidement et d'une façon complète avec une solution concentrée chaude de potasse ou de soude. Dans ce dernier cas, il se forme une combinaison soluble de glucine et d'alcali qui facilite la réaction.

Voir p. 114, les autres réactions.

1. 1895. P. LEBEAU. *CR.* **124**, 496.

#### Carbure d'aluminium $\text{C}^3\text{Al}^4$ .

Cristaux aplatis, jaunes, transparents, hexagonaux.  $D = 2,36$ .



Le carbure d'aluminium a été préparé par M. MOISSAN au moyen du four électrique en combinant directement le métal au carbone (2), en réduisant l'alumine par le charbon (3); enfin par double décomposition entre le carbure de calcium et l'alumine (5).

MM. GUNTZ et MASSON ont également obtenu le carbure d'aluminium mêlé d'alumine en réduisant les oxydes du carbone par l'aluminium (4).

*Préparation.* — L'alumine est un des oxydes les plus irréductibles; M. MOISSAN a montré qu'en la soumettant à l'action du charbon au four électrique, on obtient un mélange d'aluminium et de carbure d'aluminium; la réduction ne se fait qu'entre les vapeurs d'alumine et de carbone; elle est nulle si l'on se borne à maintenir l'alumine

(\*) E, chaleur d'hydratation de  $\text{Al}^2\text{O}^3$ .

liquide et même si l'on ne chauffe pas très fortement les vapeurs. Ces conditions sont peu propres à la formation du carbure : aussi sa préparation diffère-t-elle un peu de celle des autres carbures ; on fait réagir le métal directement sur le métalloïde.

A cet effet, des nacelles de charbon assez épaisses remplies d'aluminium (15 à 20 grammes) sont placées dans le tube de charbon d'un four électrique à tube ; on fait passer un courant d'hydrogène dans le tube et on chauffe pendant 5-6 minutes avec un courant de 300 ampères et 65 volts. On laisse refroidir dans l'hydrogène.

Lorsque l'on casse le contenu de la nacelle, l'aluminium apparaît pailleté de cristaux brillants d'une belle couleur jaune qui sont le carbure. Pour le séparer du métal en excès, on divise le culot en fragments de 1 à 2 grammes et l'on attaque 2-3 grammes au plus par l'acide chlorhydrique, en ayant soin de refroidir dans la glace. On réitère cette attaque jusqu'à cessation de dégagement d'hydrogène, on lave rapidement le résidu jaune à l'eau froide, puis à l'alcool, enfin avec de l'éther. La purification doit être menée avec célérité, 40 minutes au plus.

On peut aussi réduire le kaolin par le charbon ; il se dégage d'abondantes vapeurs et il reste un culot métallique présentant une cassure cristalline bien nette, de couleur jaune.

Enfin, en chauffant au four électrique un mélange de carbure de calcium et d'alumine, il y a double décomposition ; il suffit de décomposer par l'eau le culot fondu obtenu pour détruire le carbure de calcium excédant ou formé par action du carbone du creuset sur la chaux mise en liberté. Il reste du carbure d'aluminium.

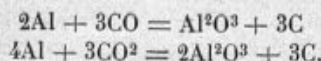
L'aluminate de chaux réduit au four électrique par le charbon, a donné à M. E. DUFAU (6) les deux carbures d'aluminium et de calcium, chaque oxyde se conduisant comme s'il était seul. L'action de l'eau sur le mélange détruit rapidement le carbure de calcium et laisse le carbure d'aluminium.

Quelques mois avant la publication de M. MOISSAN, M. L. FRANCK (1), en chauffant à une température très élevée l'aluminium avec du noir de fumée, crut avoir obtenu un carbure d'aluminium parce que la masse chauffée ensuite avec de l'acide chlorhydrique donnait de l'acétylène, mais il fut impossible de séparer du noir de fumée ce carbure dont l'existence reste très problématique puisque

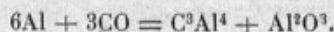


la caractéristique du carbure d'aluminium est de donner du méthane.

Le même auteur avait fait aussi des expériences avec les oxydes du carbone et l'aluminium chauffé à 1.200-1.300° et obtenu des mélanges d'alumine et de charbon amorphe ; toutefois, l'attaque du mélange par l'acide chlorhydrique chaud lui avait donné de l'hydrogène d'une mauvaise odeur. On avait donc surtout :



En réalisant la réaction à basse température, MM. GUNTZ et MASSON ont obtenu des résultats très différents, le carbone restant combiné à l'aluminium (4). A cet effet, on fait passer de l'oxyde de carbone (ou  $\text{CO}_2$ ) chargé d'un peu de vapeur d'iodure ou de chlorure d'aluminium sur de l'aluminium en poudre fine chauffé au rouge sombre. Le métal devient incandescent en même temps que le gaz est absorbé. Le produit dégage du méthane si on le décompose par l'eau chaude. On a :

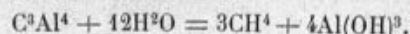


On ne peut pas séparer les deux produits. Toutefois, l'expérience en question montre que le carbone (naissant en quelque sorte) s'unit à assez basse température à l'aluminium.

*Propriétés.* — Le carbure d'aluminium forme de beaux cristaux aplatis, jaunes, transparents, pouvant atteindre 5-6 millimètres de diamètre ; quelques cristaux ont la forme d'hexagones bien réguliers doués d'une certaine épaisseur.

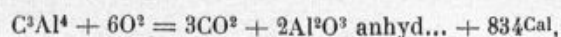
La température la plus élevée que puisse fournir l'arc électrique les décompose.

L'eau le décompose lentement à la température ordinaire avec production d'alumine et de méthane.

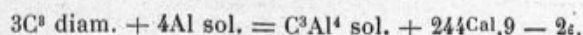


Cette décomposition demande de dix à douze jours pour être complète ; la chaleur l'accélère, mais la lumière ne paraît pas avoir d'effet.

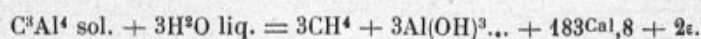
Aussi pour mesurer la chaleur de formation ne peut-on utiliser cette réaction que la présence des acides ne rend pas encore assez rapide. M. BERTHELOT (7) s'est servi de la chaleur de combustion dans l'oxygène comprimé. Il a trouvé :



On ne connaît pas exactement la chaleur de formation de  $Al^2O^3$  anhydre ; mais on connaît celle de  $Al^2O^3$  hydratée, laquelle est égale à 393 Calories à partir de  $Al^2 + O^3 + \text{eau}$  ; si l'on appelle  $\epsilon$  la chaleur d'hydratation d' $Al^2O^3$ , on tire de l'équation précédente :



$\epsilon$  serait, d'après quelques essais, voisin de + 13 Calories. On en tire la relation :



On voit ici persister l'inertie fréquente de l'aluminium ; malgré la grande chaleur que dégagerait cette décomposition, elle est lente.

Voir page 114 un résumé des autres réactions des carbures de glucinium et d'aluminium.

1. 1894. L. FRANCK, *Bull.* (3), **11**, 439.
- 2-3 1894. H. MOISSAN, *C. R.*, **119**, 16, 935 [1894, *Bull.* (3), **11**, 1010 ; 1895, *Bull.* (3), **13**, 803].
4. 1897. GUNTZ et MASSON, *C. R.*, **124**, 187.
5. 1897. H. MOISSAN, *C. R.*, **125**, 839 [1898, *Bull.* (3), **19**, 870].
6. 1900. E. DUFAU, *C. R.*, **131**, 541.
7. 1901. M. BERTHELOT, *C. R.*, **132**, 281.



Réactions de  $\text{CGI}^2$  et  $\text{C}^3\text{Al}^4$ .

	$\text{CGI}^2$	$\text{C}^3\text{Al}^4$
	—	—
Cl . . . . .	R. s., inc.	R. s., inc.
Br. . . . .	R., inc.	700°, inc.
I . . . . .	880°, rien	R.v., rien.
O . . . . .	>R, att. sup.	R.s., att. sup.
S . . . . .	1000°, sulfure	Att. vive.
Az et P. . . . .	R. s., rien	R. s., rien.
HFgaz . . . . .	<R., inc. vive	»
HF diss. . . . .	Dissol. rap. à ch.	»
HCl gaz. . . . .	<R, inc.	»
HCl conc . . . . .	Att. lent. à ch.	Att. très lente.
AzO <sup>3</sup> H fum. . . . .	»	Rien à fr. ni à ch.
AzO <sup>3</sup> H conc . . . . .	Att. lente	»
Mél. chromiq. . . . .	»	Att. lente.
SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> conc. . . . .	A ch., SO <sup>2</sup>	Bouil. SO <sup>2</sup> .
KOHfondue . . . . .	Inc.	A 400° att. vive.
KOH étend. . . . .	Dissolution	A 400°, att. vive.
Carbonates alc . . . . .	»	R.v., déc. inc.
ClO <sup>3</sup> K, AzO <sup>3</sup> K fondus.	Rien	Rien.
PbO <sup>2</sup> , MnO <sup>4</sup> K (à chaud)	Oxyd. énerg.	Att. vive.
Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup> ; CrO <sup>3</sup> ; PbO .	»	Att. vive.
Acides étendus . . . . .	Comme H <sup>2</sup> O	Comme H <sup>2</sup> O.

## CHAPITRE VII

### CARBURES INATTAQUABLES PAR L'EAU ET L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

Les carbures de cette espèce qui sont étudiés à l'heure présente sont ceux de titane, de zirconium, de vanadium, de molybdène et de tungstène, c'est-à-dire des carbures de métaux à allures souvent métalloïdiques. A tous ces métaux correspondent effectivement des acides ou anhydrides fort bien caractérisés : acide titanique, zircone, acides vanadique, molybdique et tungstique. Tous ces carbures se rapprochent, à la valence près, du carbure de silicium  $\text{CSi}$  dont ils ont d'ailleurs, dans la plupart des cas, la formule simple et aussi la dureté considérable.

Quelques acides électifs les attaquent, comme l'acide fluorhydrique ou les acides oxydants, tels que l'acide azotique, l'eau régale.

#### Carbure de titane.

Culots bien fondus à cassure cristalline.  $D = 4,25$ .  
Très dur, raye le diamant tendre (1).

Le carbure de titane a été préparé par M. MOISSAN en chauffant énergiquement pendant 10 minutes au four électrique, par un courant de 1.000 ampères et 70 volts, un mélange de 160 parties d'acide

(1) D'après le *Four électrique*, p. 340.



titanique et de 70 parties de charbon. On peut aussi fondre le titane avec du charbon ; si celui-ci est en excès, il se sépare comme graphite.

Le carbure de titane est en culots bien fondus à cassure cristalline ou en amas de cristaux.

Il est inattaquable par l'eau et l'acide chlorhydrique ; mais l'eau régale le détruit lentement. A 700°, la vapeur d'eau ne l'altère pas.

Voyez p. 120 les autres réactions.

1895. MOISSAN, *C. R.*, **120**, 290 [1895, *Bull.* (3), **13**, 959].

### Carbures de zirconium.

BERZÉLIUS dit avoir préparé un carbure de zirconium en réduisant la zircone par du potassium contenant du carbone (1). Le produit obtenu aurait l'aspect du zirconium pur et en l'attaquant par l'acide chlorhydrique on aurait un dégagement de gaz ayant l'odeur des gaz des fontes. BERZÉLIUS n'a pas donné d'analyses de son produit qui devait être fort impur, car on connaît deux carbures de zirconium :  $C^2Zr$  préparé par M. TROOST et  $CZr$  préparé par MM. MOISSAN et LENGFELD et ces combinaisons sont inattaquables par l'acide chlorhydrique.

### Carbure $C^2Zr$ .

M. TROOST a obtenu le carbure  $C^2Zr$  sous forme de petites masses métalliques en chauffant de la zircone et du charbon de sucre dans un arc voltaïque de 30-35 ampères et 70 volts. En faisant la réaction dans une coupelle de charbon brasquée à la zircone, on obtient une fonte moins carburée très dure, inaltérable à l'air, assez combustible au rouge quand elle est très carburée, inattaquable par l'eau et les acides, sauf l'acide fluorhydrique (2).

### Carbure CZr.

Carbure d'aspect métallique, gris.  
Raye le quartz, non le rubis.

La zirconie réduite au four électrique par un courant puissant donne une fonte contenant 4,2 à 5,1 p. 100 de carbone (3). Pour avoir le carbure, MM. MOISSAN et LENGFELD ont utilisé de l'oxyde de zirconium mêlé de charbon de sucre et aggloméré avec de l'huile ; on chauffe pendant 10 minutes avec 1.000 ampères et 50 volts dans le four électrique à tube de charbon fermé par un bout ; des courants moins intenses laissent un carbure mêlé d'azote (4).

*Propriétés.* — Le carbure de zirconium possède une couleur grise, un aspect métallique.

Il est inattaquable par l'eau liquide ou en vapeur au rouge sombre ; de même, par l'acide chlorhydrique concentré.

Voyez p. 120 les autres réactions.

1. 1825. BERZÉLIUS, *Ann. chim. et phys.*, **29**, 337.
2. 1893. TROOST, *C. R.*, **116**, 1227.
3. 1893. MOISSAN, *C. R.*, **116**, 1222 [1894, *Bull.* (3), **11**, 863].
4. 1896. MOISSAN et LENGFELD, *C. R.*, **122**, 651 [1896, *Bull.* (3), **15**, 1275].

### Carbure de vanadium CVa.

Beaux cristaux bien nets. D = 5,36.  
Raye facilement le quartz.

L'oxyde vanadique chauffé avec le carbone au four électrique ne se réduit que par un chauffage intense : M. MOISSAN a ainsi obtenu des fontes contenant de 17,5 à 25,5 p. 100 de carbone, qu'on ne peut affiner complètement (1).

Pour avoir le carbure, il chauffe le mélange pendant 9 à 10 minutes dans un tube de charbon avec un courant de 900 ampères et 50 volts. On obtient ainsi un culot métallique formé par un carbure défini qui a abandonné du graphite en se solidifiant (2).



*Propriétés.* — Le carbure de vanadium se présente en beaux cristaux bien nets ; son point de fusion est plus élevé que celui du molybdène. Liquide, il a l'apparence métallique ; il est volatil au four électrique. Voyez p. 120 les autres réactions.

Il est inattaquable par l'eau, même au rouge sombre. L'acide azotique l'oxyde à froid.

1. 1893. H. MOISSAN, *C. R.*, **116**, 1225 [1894, *Bull.* (3), **11**, 837].

2. 1896. H. MOISSAN, *C. R.*, **122**, 1297 [*Bull.* (3), **15**, 1278].

#### **Carbure de molybdène $\text{CMo}^2$ .**

Petits prismes allongés, blanc brillant.  $D = 8,9$

DEBRAY n'avait obtenu le molybdène fondu que sous forme de fonte contenant 4 à 5 p. 100 de carbone qui en augmente la fusibilité (1). Au four électrique, M. MOISSAN a obtenu des fontes contenant jusqu'à 9,9 p. 100 de carbone (2). Pour avoir le carbure  $\text{CMo}^2$ , il emploie un excès de carbone, par exemple, 250 grammes d'oxyde  $\text{MoO}^3$  et 50 grammes de carbone et il chauffe pendant 8-10 minutes avec un courant de 800 ampères et 50 volts (3). On obtient ainsi un culot fondu à cassure cristalline d'un blanc brillant, facilement clivable, s'écrasant sur l'enclume ; on peut en séparer de petits prismes allongés à cristallisation nette. On voit que la fonte contient parfois une dose de carbone hors de proportion avec la composition de carbure défini puisque celui-ci n'en contient que 5,9 pour 100. Voyez les réactions, p. 120.

1. 1858. DEBRAY, *C. R.*, **46**, 1098.

2. 1893. MOISSAN, *C. R.*, **116**, 1226 [1894, *Bull.* (3), **11**, 837].

3. 1895. MOISSAN, *C. R.*, **120**, 1320 [1895, *Bull.* (3), **13**, 966].

#### **Carbures de tungstène.**

M. RICHE avait reconnu la carburation du tungstène fondu au moyen de l'arc électrique dans un creuset de charbon (1).

M. MOISSAN a obtenu facilement en employant son four électrique, des fontes de tungstène d'une grande richesse en carbone : 18,8 p. 100; ce métal fondu dissout avec facilité de grandes quantités de carbone si l'on pousse un peu la température en forçant le courant (1.000 amp. et 70 volts) (2). M. MOISSAN a obtenu directement un carbure CW<sup>2</sup> trois fois moins riche en carbone; tandis que M. WILLIAMS a obtenu indirectement un carbure CW.

#### Carbure CW<sup>2</sup>.

Matière gris de fer.

Raye le corindon

D = 46,06.

Il a été obtenu par M. MOISSAN en chauffant au four électrique sous 950 ampères et 50 volts pendant 10 minutes, un mélange d'anhydride tungstique et de charbon. Il se présente en masse gris de fer, est très dur, raye le corindon. Il possède les propriétés générales du métal (3).

L'eau et les acides, sauf l'acide nitrique, ne l'attaquent pas. Il dissout le carbone avec facilité et le laisse séparer par refroidissement sous forme de graphite. Voyez les autres réactions p. 120.

#### Carbure CW.

Poudre gris de fer, cristallisée en cubes. D<sub>18</sub> = 45,7.

Ce carbure a été obtenu par M. WILLIAMS en chauffant, soit au feu de forge au rouge blanc pendant une heure, soit au four électrique pendant 5 à 6 minutes par un courant de 900 ampères et 45 volts, un mélange d'anhydride tungstique (120 gr.), de coke de pétrole (20 gr.) et de fer (150 gr.). Il se produit dans ces conditions un culot métallique qui contient du fer en excès, du graphite, un carbure double de fer et de tungstène, et le nouveau carbure (4).

La séparation de ce dernier repose principalement sur sa résistance à l'attaque par le chlore, son absence de magnétisme, enfin sa densité.



C'est une poudre gris de fer, cristallisée en cubes opaques. Chauffé fortement au four électrique, ce carbure se dédouble en graphite et carbure CW<sup>2</sup>.

Il se distingue du précédent carbure pour sa résistance aux halogènes (sauf F) ; ses autres propriétés étant assez semblables.

1. 1857. RICHE, *Ann. chim. et phys.* (3), **50**, 12.
2. 1893. MOISSAN, *C. R.*, t. **116**, 1225 [1894, *Bull.* (3), t. **11** 857].
3. 1896. MOISSAN, *C. R.*, t. **123**, 15 [1896, *Bull.* (3), t. **15**, 1289].
4. 1898. WILLIAMS, *C. R.*, t. **126**, 1722.

*Réactions des carbures de Ti, Zr, Va, W.*

	CTi	CZr	CVa	CW	CW <sup>2</sup>
Fl .....	—	—	—	—	—
Cl .....	»	Afr. att.	»	À fr. inc.	A fr. inc.
Br .....	350°, att.	250°, inc.	>500°, inc.	Rien.	»
I vap .....	360°, att.	300°, inc.	»	Rien.	»
O .....	Att.	400°, inc.	»	Rien.	»
S .....	R. s., inc.	R. s. inc.	R. s. inc.	»	O.500° inc.
Az .....	»	R. s. att. faib.	Fus. ver. rien.	»	Az <sup>2</sup> O   R.
HCl conc .....	R. azoture.	»	R., azoture.	»	AzO   inc.
H <sup>2</sup> O .....	Rien.	Rien.	Rien.	Rien.	Rien.
AzH <sup>3</sup> .....	»	R. s. rien.	R. s., rien.	»	Rien.
H <sup>2</sup> S .....	»	R. s. rien.	R., azot.	»	»
AzO <sup>2</sup> H conc .....	»	»	R. s., rien.	»	»
SO <sup>2</sup> H <sup>2</sup> conc .....	»	Att. vive.	Att. fac.	Att.	Boull. Diss.
KOH. fond .....	»	Afr. att. lent.	Rien.	Rien.	Rien.
Oxydants fond .....	»	Att. fac.	»	»	»
	»	Att. vive.	R. s., att.	Att.	Incand.

## CHAPITRE VIII

### **CARBURES DES MÉTAUX MONÉTAIRES ET CARBURES DE MERCURE**

Ces carbures sont ceux de cuivre, d'argent, d'or et de mercure. Leur caractéristique c'est, qu'indécomposables par l'eau et même par les acides oxygénés dilués, ils se forment dans l'action de l'acétylène sur certaines solutions neutres ou alcalines desdits métaux. Les relations générales de ces formations ont été groupées par M. BERTHELOT il y a bien longtemps, en 1866, à une époque où le gaz acétylène était rare et coûteux ; M. BERTHELOT a considéré les combinaisons formées comme des dérivés métalliques de l'acétylène.

La plupart de ces combinaisons possèdent une propriété qui a beaucoup gêné leur étude : celle de s'adjoindre avec une extrême facilité une portion du sel ou de l'oxyde à précipiter, de sorte que leur obtention à l'état pur est souvent pénible. Si l'on considère encore qu'elles sont d'une extrême explosibilité et parfois oxydables, on se rendra compte que les premiers chimistes aient pu se tromper sur leur constitution. Celle-ci a été établie récemment pour les acétylures d'argent, de cuivre (cuprosum) et de mercure (mercuricum) par KEISER qui a montré que c'étaient des carbures acétyléniques totalement substitués par le métal ; cette notion bien établie a été rapidement adoptée et utilisée par les autres chercheurs.

La différence de la notion nouvelle avec celles exprimées primitivement par M. BERTHELOT, réside en ce que l'acétylène est totalement substitué alors que dans les formules de M. BERTHELOT et



des nombreux chimistes qui l'ont suivi, cet acétylène était partiellement substitué avec ou sans adjonction d'oxyde. Ainsi, au lieu de  $C^2Cu^2$ , par exemple, M. BERTHELOT écrivait  $(C^2HCu, Cu)^2O$ , ce qui équivaut au point de vue analytique à  $2C^2Cu^2 + H^2O$ .

L'hypothèse de M. BERTHELOT avait son fondement en ce que si les oxydes de cuivre et d'argent ne s'adjoignent que difficilement aux carbures, il n'en est pas de même des sels ; pour grouper toutes ces propriétés, il avait émis l'hypothèse que la combinaison fondamentale était un oxyde dont les sels pouvaient être comparés à des sels de radicaux jouant un rôle comparable à celui de l'ammonium, ce qui était légitimé par l'obtention de sels variés. Cette hypothèse n'a besoin que d'un insignifiant remaniement pour être mise en accord avec les faits nouveaux, et c'est ce que MM. BERTHELOT et DELÉPINE ont fait pour quelques combinaisons.

De même que l'ammoniaque s'unit aux acides pour former des sels dans lesquels on suppose l'ammonium en faisant passer un atome d'hydrogène de l'acide du côté de l'ammoniaque :  $AzH^3, HCl = AzH^4, Cl$  ; de même, le carbure  $C^2M^2$  peut s'unir aux sels et former des sels nouveaux dans lesquels on est autorisé à admettre l'existence du radical  $C^2M^3$  en faisant passer le métal du côté de l'acétylure :  $C^2Ag^2, AgCl = C^2Ag^3, Cl$ . Voici d'ailleurs un tableau montrant ces analogies qui se poursuivent parallèlement jusque dans la formation de sels doubles, acides ou polyammoniacaux :

SÉRIE $AzH^4$	SÉRIE $C^2Ag^3$	SÉRIE $C^2Cu^3$	SÉRIE $C^2hg^3$ (1)
$AzH^3$ .	$C^2Ag^2$ .	$C^2Cu^2$ .	$C^2hg^2$ .
$AzH^4, Cl; I; AzO^3$ .	$C^2Ag^3, Cl; I; AzO^3$ .		,
$(AzH^4)^2 SO^4$ .	$(C^2Ag^3)^2 SO^4$ .	,	,
$AzH^3(AzH^4), Br$ .	$C^2Ag^2(C^2Ag^3), Cl$ .	"	,
$\{ AzH^4, Ag, I^2$ .	$\{ C^2Ag^3, Ag, I^2$ .	$\{ C^2Cu^3, Cu, I^2$ .	,
$\{ AzH^4, AgI$ .	$\{ C^2Ag^3I, AgI$ .	$\{ C^2Cu^3I, CuI$ .	$C^2hg^3 Cl, hgCl$ (2).
		et $(C^2Cu^3I, Cu)^2 O$ .	
$AzH^4$ { $SO^4$ .	$C^2Ag^3$ { $SO^4$ .	,	,
H {	Ag {		

On désigne ces sels par la terminaison acétyle :  $C^2Ag^3, Ag, SO^4$  est le sulfate double d'argent et d'argentacétyle.

(1)  $hg = 100$  ; (2)  $C^2hg^3 hgCl, = C^2(HgCl)^2$ .

### Carbures de cuivre.

Il existe deux carbures de cuivre  $C^2Cu^2$  et  $C^2Cu$  correspondant aux deux formes cuivreuse et cuivrique des combinaisons de ce métal. Le carbure cuivrique n'a pas été obtenu sans eau.

Autrefois, BERZÉLIUS a admis que le ferrocyanure de cuivre calciné donnait un mélange de carbure de fer et de carbure de cuivre. Nous ne faisons que signaler le fait.

### Carbure cuivreux $C^2Cu^2$ .

Poudre amorphe, colorée en rouge violacé, quand elle est humide, plus sombre à l'état sec.

Endothermique, faisant explosion par choc ou élévation de température.

QUET a mentionné pour la première fois, en 1858, la formation d'une substance rouge mat, brunissant par la dessiccation et détonant avec émission de lumière par chauffage ou choc, dégageant par l'acide chlorhydrique un gaz carboné brûlant avec une flamme luisante. Ce corps était obtenu en dirigeant dans du chlorure cuivreux ammoniacal les gaz provenant de la décomposition de l'alcool liquide par l'étincelle d'induction d'un appareil Rhumkorff mû par six éléments Bunsen (1).

La même substance a été obtenue par BÖTTGER en 1859 ; mais si, pas plus que QUET, il n'en connut pas la nature immédiate, il en décrivit si minutieusement et si exactement les propriétés qu'il n'y a rien à changer à ses dires (2). Il obtenait ce corps en dirigeant le gaz d'éclairage dans un flacon rempli aux deux tiers de chlorure cuivreux ammoniacal ; le gaz pouvant ultérieurement servir à ses usages ordinaires, c'était un procédé économique. BÖTTGER établit que l'oxyde de carbone, l'hydrogène, le gaz carbonique, le gaz des marais, le gaz oléfiant, les gaz provenant de la décomposition de l'acétale de soude (propylène, butylène, amylène) n'étaient pour rien dans cette précipitation et que c'était un gaz de composition inhabituelle qui entraînait en fonction avec le cuivre à la façon d'un radical composé comme le cyanogène. Il considéra le précipité



obtenu comme un hydrocarbure cuivré, mais il n'en fit pas l'analyse ; cette opinion très juste était basée sur l'obtention de carbone et de cuivre par explosion et d'un hydrocarbure gazeux par décomposition par les acides.

BÖTTGER constata qu'il n'y a pas de précipité avec les solutions acides ; mais que l'hyposulfite cuprosodique et le sulfite cuivreux ammoniacaux donnent aussi des précipités rouges.

BÖTTGER obtint un corps plus détonant et plus violacé en se servant d'oxyde cuivreux en solution ammoniacale ; il espérait bien par l'analyse en pénétrer la nature, mais il ne donna pas de suite à ce projet.

M. BERTHELOT, en 1860, reconnut l'identité de ce corps avec l'acétylure de cuivre et établit la spécificité du réactif cuivreux ammoniacal pour l'acétylène et élucida, par conséquent, la relation qui avait échappé à BÖTTGER et à QUET entre le gaz et le précipité (3) ; mais il ne put obtenir un précipité exempt d'oxygène et le considéra comme un acétylure cuivreux paraissant avoir pour composition  $C^2HCu, nCu^2O$  (4). On sait que c'est la décomposition de ce corps par l'acide chlorhydrique qui fut longtemps utilisée pour la préparation de l'acétylène pur. Sa formation est le réactif le plus sensible de l'acétylène (1866) ; on peut en reconnaître un vingtième de milligramme

M. REBOUL à la même époque admit la formule  $C^2CuH$  également, en se basant sur ce que l'acétylène bromé réagit sur l'oxyde cuivreux en formant 2 molécules d'oxyde cuivrique (5).



En 1866, M. BERTHELOT revint sur les propriétés de l'acétylène vis-à-vis de sels métalliques et indiqua les conditions nécessaires pour avoir un produit exempt de chlore et d'ammoniaque : ce qui ne s'obtient que par des lavages prolongés à l'ammoniaque puis à l'eau pure (7). Il obtenait ainsi une poudre marron qui était l'oxyde du radical hypothétique des sels de cuprosacétyle ; cette même poudre, avec les mêmes caractères, se forme si l'on décompose par un excès d'ammoniaque un sel quelconque de cuprosacétyle. M. BERTHELOT avait donné pour formule  $2C^2HCu, Cu^2O$ , soit

$(C^4HCu^2)^2O$ , oxyde de cuprosacétyle. Si nous écrivons cette formule sous la forme  $2C^2Cu^2 + H^2O$ , on voit que la formule de M. BERTHELOT ne s'écarte guère de la véritable  $C^2Cu^2$ ; ces corps perdent difficilement leur eau et l'on ne doit pas s'étonner de semblables écarts analytiques.

Ainsi, en 1874, BLOCHMANN fit l'analyse totale d'un acétylure produit par du gaz d'éclairage et trouva après dessiccation à l'air libre en présence de chlorure de calcium, la composition  $C^2H^2, Cu^2O$ , c'est-à-dire  $C^2Cu^2, H^2O$  (Cu = 74,8 p. 100) (8).

D'ailleurs, d'autres causes d'impureté interviennent. M. KEISER n'est pas arrivé sans difficulté à démontrer la formule  $C^2Cu^2$  qui faisait rentrer cet acétylure et ses congénères dans le groupe des carbures analogues aux carbures alcalins ou alcalino-terreux (9).

En effet, même en prenant soin de laver le produit dans une atmosphère de gaz carbonique, avec de l'eau ammoniacale, puis pure, puis à l'alcool et à l'éther et séchant dans le vide à l'obscurité, on obtient toujours si l'on est parti d'un sel cuivreux ammoniacal un composé qui laisse séparer une matière humoïde par dissolution dans l'acide chlorhydrique et qui contient au plus 81 p. 100 de métal.

Pour avoir un composé le plus pur possible, il faut faire passer l'acétylène dans de l'eau contenant l'oxyde cuivreux en suspension : l'oxyde jaune se convertit en acétylure rouge. En défalquant le carbone libre (?). KEISER trouva 83,36 et 83,06 de cuivre alors que la formule  $C^2Cu^2$  exige 84,08. La pureté du corps quant à l'eau, l'oxygène, l'hydrogène, l'oxyde de cuivre est affirmée par ce qu'en le faisant détoner dans le vide, on n'obtient aucun gaz, ni aucun changement de poids après dessiccation des produits de destruction.

*Sur la formation du carbure de cuivre à partir de l'acétylène et du cuivre dans différentes conditions.* — L'acétylure cuivreux étant très explosible, on doit chercher à éviter sa formation dans les applications de l'acétylène. Ainsi, en 1862, CROVA a rapporté un accident survenu lors du nettoyage d'une conduite de gaz en cuivre; il l'a attribué à la formation d'acétylure cuivreux; il a constaté que l'acétylène, l'air et le cuivre produisaient rapidement cet acétylure et plus vite encore en présence d'ammo-



niaque (6). Nous nous rendons facilement compte ici que le cuivre avec le concours de l'air donne de l'oxyde cuivreux qui réagit facilement sur l'acétylène; nous savons d'autre part que le cuivre s'oxyde très vite en présence d'ammoniaque. Les résultats de CROVA étaient à prévoir, mais la présence de l'air est une condition anormale de l'utilisation des gaz combustibles et la question se ramène surtout à savoir si l'acétylène et le cuivre sans air peuvent donner du carbure de cuivre.

Sur ces points les opinions sont extrêmement diverses.

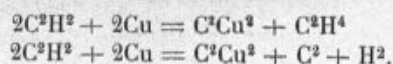
M. BERTHELOT a indiqué que l'acétylène n'attaque pas le cuivre; au II<sup>e</sup> Congrès international de chimie appliquée M. E. HUBOV a indiqué aussi qu'il ne se fait pas d'acétylure s'il n'y a pas d'ammoniaque (10). Mais d'après M. J. de BRÉVANS, l'acétylène pur l'attaque fortement ainsi que ses alliages en présence de l'ammoniaque ou des sels ammoniacaux (10).

Cette condition enfin ne serait même pas nécessaire, d'après KEISER qui a observé la transformation partielle en carbure du cuivre finement divisé obtenu par précipitation (9).

La question, on le voit, est fort complexe. Il nous semble infiniment probable que si la réaction a lieu, elle ne répond pas à la décomposition simple qui ferait de l'acétylène opposé au cuivre un acide décomposable avec formation d'hydrogène :



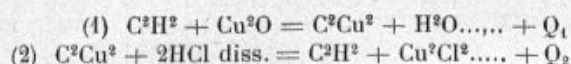
On verra plus loin que l'on peut connaître approximativement la chaleur de formation du carbure cuivreux et que celle-ci doit être inférieure assez notablement à celle de l'acétylène. Mais si des réactions complexes, telles que :



se produisent, tout devient possible. Ce serait uniquement admettre que les réactions qui ont été réalisées à température peu élevée par MM. SABATIER et SENDERENS se produisent aussi à la température ordinaire, dans des conditions mal déterminées.

*Propriétés.* — Le carbure cuivreux est un corps amorphe, rouge cinabre à l'état humide, brun violacé à l'état sec. Il détone violemment par le choc avec un bruit sec et projection d'étincelles en laissant une poudre volumineuse composée de charbon et de cuivre métallique finement divisés (BÖTTGER, BERTHELOT, KEISER). Il détone entre 95-120° suivant BÖTTGER, au-dessus de 120°, suivant M. BERTHELOT, en laissant une poudre noire de cuivre et de charbon d'un volume au moins triple du sien.

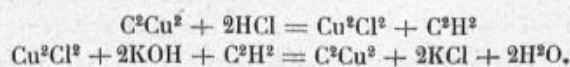
Sa chaleur de formation n'a pas été déterminée. Elle est certainement négative. Si on laisse de côté l'expérience de KEISER où l'acétylène est décomposé par le cuivre et si l'on se borne à considérer la réaction de formation par l'acétylène et l'oxyde cuivreux d'une part, et la réaction de décomposition par l'acide chlorhydrique d'autre part :



cette chaleur de formation est plus grande que — 83 calories, mais la limite supérieure offre beaucoup d'incertitude, l'équation (2) paraissant réversible, dépendante des concentrations et s'effectuant toujours avec excès d'acide susceptible de se combiner à la fois à l'eau, à l'acétylène et au chlorure.

L'eau ne décompose pas le carbure de cuivre hors du contact de l'air ; en présence d'ammoniaque, d'eau et d'air, il est altéré et cette altération se traduit, lors de la dissolution dans l'acide chlorhydrique, par la formation abondante d'un résidu charbonneux, humoïde dont l'origine doit être rattachée à des réactions analogues à celles que nous rapporterons à propos du carbure cuivrique.

Humide, il est dissous à la température ordinaire par l'acide chlorhydrique étendu, sans dégagement de gaz, en formant une solution qui par neutralisation par un alcali régénère le précipité rouge (BÖTTGER, BERTHELOT); cette précipitation est due à l'acétylène resté dissous lequel réagit sur l'oxyde cuivreux formé par l'action de l'alcali sur le chlorure cuivreux provenant de la décomposition de l'acétylène :





Mais si l'acide est concentré ( $D = 1,1$ ), l'acétylène se dégage avec effervescence surtout à chaud (BÖTTGER), tout en résistant longtemps à l'expulsion totale (BERTHELOT); en opérant à froid on peut obtenir une dissolution totale incolore (BERTHELOT). Il se forme sans doute des combinaisons chlorhydriques analogues à celles dont il sera question plus bas.

Cette action de l'acide chlorhydrique a été importante pour la science : elle a été pendant longtemps utilisée pour préparer l'acétylène à partir du composé cuivreux formé au moyen du gaz d'éclairage incomplètement brûlé dans des appareils spécialement conditionnés et dont le modèle parfait est celui de M. JUNGFLIESS.

Le plus souvent la dissolution laisse une matière noire préexistante dans le carbure ; nous avons vu que cette matière fut une entrave pour avoir le carbure pur ; elle se forme surtout quand on emploie des solutions cuivreuses ammoniacales, éminemment oxydables.

L'acide nitrique détruit le carbure de cuivre en l'oxydant ; si la substance est sèche, elle fait explosion en laissant un dépôt de charbon. L'acide sulfurique étendu de son volume d'eau ne l'attaque qu'avec lenteur et une extrême difficulté ; l'acide acétique est sans action (BERTHELOT).

Les alcalis sont sans action.

Le cyanure de potassium le dissout avec dégagement de gaz et formation de cyanure double (BÖTTGER).

Le chlorhydrate d'ammoniaque est détruit très lentement à chaud avec élimination d'ammoniaque (BERTHELOT).

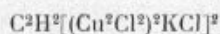
Le chlore et la vapeur de brome décomposent avec flamme le carbure de cuivre sec ; un mélange avec de la poudre d'iode ou de chlorate de plomb détone à la moindre friction (BÖTTGER).

#### Sels de cuprosacétyle.

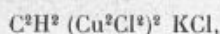
Nous avons indiqué les formules générales des composés de cet ordre. Hâtons-nous de dire que l'extrême oxydabilité des sels cuivreux rend fort difficile l'obtention à l'état pur des combinaisons cuprosacétyliques ; leur formule n'a été déterminée que dans quel-

ques circonstances, par exemple chez les dérivés iodés où le type cuivreux est le plus stable et certains dérivés chlorés dont la génération immédiate à partir de sels doubles bien définis a rendu les conclusions tout à fait certaines.

*Chlorure.* — M. BERTHELOT avait considéré comme chlorure de cuprosacétyle le composé rouge obtenu en lavant avec une solution de chlorure de potassium, puis avec de l'eau pure, le sel jaune cristallisé qui se forme par absorption de l'acétylène par le chlorure cuivreux dissous dans du chlorure de potassium. La formation de ce sel double montrerait, suivant M. BERTHELOT, que l'acétylène déplace partiellement l'acide chlorhydrique du chlorure cuivreux, combiné au chlorure de potassium. Il en est bien ainsi lorsqu'on détruit la combinaison, mais pas au moment de sa formation. M. CHAVASTELON a étudié cette réaction à fond, en présence toutefois d'acide chlorhydrique (4 p. 100 d'acide à 22°). Il a montré que l'on obtient d'abord les cristaux jaunes de M. BERTHELOT



puis, si l'acétylène continue à arriver, des cristaux incolores, orthorhombiques, volumineux



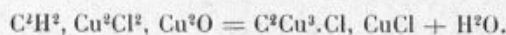
pouvant redevenir jaunes si l'on enlève l'acétylène par un courant de gaz carbonique (15). La formation de ces deux corps s'arrête lorsqu'une fraction déterminée du chlorure cuivreux est entrée en combinaison ; mais on voit par leur formule qu'il n'y a pas d'acide expulsé.

En employant le chlorure cuivreux seul, dissous dans l'acide chlorhydrique., M. CHAVASTELON avait auparavant obtenu la combinaison  $\text{C}^2\text{H}^2, \text{Cu}^2\text{Cl}^2$  (12).

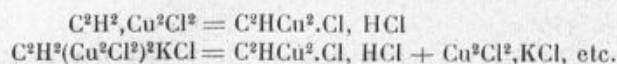
Tous ces corps sont décomposables par l'eau et fournissent le composé pourpre violacé qui doit être le chlorure de cuprosacétyle de M. BERTHELOT. Ce corps, d'après les analyses de M. CHAVASTELON répond à la formule  $\text{C}^2\text{H}^2, \text{Cu}^2\text{Cl}^2, \text{Cu}^2\text{O}$  (13).

Etant donné que l'acétylène agit sur l'oxyde cuivreux jusqu'à réaction complète, il est plausible d'écrire ce corps sous une forme homogène avec les autres sels d'acétyle :





On pourrait le faire aussi pour les sels doubles et le chlorhydrate, mais cela est moins indiqué, bien que l'on conçoive une traduction de l'espèce d'équilibre qui réagit la formation de ces corps, consistant à écrire une substitution partielle de l'acétylène :

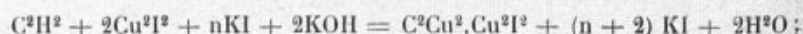


La destruction de ces corps par l'eau a lieu avec perte d'acide.

Le chlorure cuivreux dissous dans le chlorure d'ammonium donne aussi un sel double jaune dont la décomposition par l'eau fournit le même chlorure de cuprosacétyle (BERTHELOT).

*Bromure.* — En opérant comme avec le chlorure, M. BERTHELOT a obtenu un sel double, brun marron, dont la formation est très limitée ; l'eau le change en une poudre brun noirâtre.

*Iodure.* — Cette limitation contrariante est absolue avec l'iodure cuivreux dissous dans de l'iodure de potassium pur. Il faut ajouter un alcali pour que la précipitation ait lieu. Il se forme alors d'après MM. BERTHELOT et DELÉPINE, un précipité rouge vif ayant l'apparence du biiodure de mercure (14). Sa composition est bien définie si la dose d'alcali est inférieure à celle qui répond à l'équation :



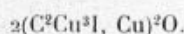
s'il y a une plus forte dose d'alcali, le précipité prend une teinte brique, puis ocracée ; il résulte alors d'une substitution partielle de l'iode par l'oxygène : exemple :



Le composé rouge vif  $\text{C}^2\text{Cu}^2, \text{Cu}^2\text{I}^2$  ou  $\text{C}^2\text{Cu}^2\text{I}, \text{CuI}$ , est l'iodure double cuivreux et cuprosacétylique ; il correspond au corps chloré de M. CHAVASTELON et au dérivé argentique  $\text{C}^2\text{Ag}^2\text{I}, \text{AgI}$ .

Il est bien moins détonant que le carbure de cuivre ; sa détonation dans le vide ne fournit que peu de gaz oxycarbonés. Au contraire, si l'on a employé un excès d'alcali, on a un produit dont la teneur en cuivre augmente beaucoup et dont la détonation par

chauffage dans un tube vide fournit du gaz carbonique et de l'oxyde de carbone sans hydrogène. L'analyse montre que le CuI de l'iode primitif s'est changé en  $\text{CuO}^{1/2}$  d'où la formule



On conçoit par ce type de corps qu'il puisse exister de même une série d'oxychlorures, d'oxybromures du même type ou correspondant à des substitutions plus ou moins avancées de l'halogène par l'oxygène.

*Autres sels de cuprosacétyle.* — M. BERTHELOT a encore décrit d'autres combinaisons de cuprosacétyle, l'oxycyanure, le sulfite, le sulfure mais sans en indiquer ni la composition, ni la constitution ; ce sont des précipités colorés respectivement en jaune châtain, rouge brique et noir.

1. 1858. QUET, *C. R.*, **46**, 903.
2. 1859. R. BÖTTGER, *J. f. prakt. Chem.* (1), **76**, 224 [1858-1859, *Répertoire de chimie pure*, t. I, 412].
3. 1860. M. BERTHELOT, *C. R.*, **50**, 85.
4. 1862. M. BERTHELOT, *C. R.*, **54**, 1044 [*Les carbures d'hydrogène*, t. I, p. 24. 333].
5. 1862. REBOUL, *C. R.*, **55**, 136.
6. 1862. CROVA, *C. R.*, **55**, 435.
7. 1866. BERTHELOT, *Ann. chim. et phys.* [4], **9**, 385.
8. 1874. BLOCHMANN, *Ann. Chem. und Pharm.*, **173**, 167.
9. 1892. E. KEISER, *Americ. chem. Journ.*, **14**, 285.
10. 1896. J. DE BRÉVANS, *II<sup>e</sup> Congrès international de chimie appliquée*, t. IV, p. 506.
11. 1896. E. HUBOU, *Ibid.*, p. 516.
12. 1898. CHAVASTELON, *C. R.*, **126**, 1810.
13. 1898. CHAVASTELON, *C. R.*, **127**, 68.
14. 1900. BERTHELOT et DELÉPINE, *Ann. de chim. et phys.* [7], **19**, 54.
15. 1900. CHAVASTETON, *C. R.*, **130**, 1634, 1764 ; **131**, 48.

#### **Carbure cuivrique $\text{C}^2\text{Cu}$ (?).**

Poudre noire, facilement explosible.

D'après M. BERTHELOT, l'acétylène dirigé dans une solution ammoniacale d'oxyde cuivrique absorbe lentement l'acétylène en formant un peu d'acétylure cuivreux mêlé d'un produit charbonneux.



Le tout demeure adhérent, sous forme d'une couche miroitante, aux parois du vase, tandis que la presque totalité du gaz est brûlé (1). D'après HOFMANN et KUSPERT, la réaction de SCHWEITZER donne avec l'acétylène des composés analogues à ceux décrits par SÖDERBAUM, toutefois de composition un peu différente (3).

Les résultats sont différents si l'on s'adresse à des sels cuivriques pas trop concentrés. SÖDERBAUM a étudié cette réaction et reconnu que la précipitation n'a pas lieu en milieu acide (2). En milieu neutre, elle ne se fait qu'avec des sels à acide faible, comme l'acétate de cuivre ; les chlorure, azotate et sulfate ne précipitent qu'en milieu ammoniacal. La précipitation du cuivre est totale ; aussi SÖDERBAUM a-t-il pu proposer l'acétylène au lieu d'hydrogène sulfuré pour séparer le cuivre d'avec quelques autres métaux ou métalloïdes.

Avec l'acétate, on a un précipité noir (I) ; avec le chlorure cuivrique ammoniacal, on a une poudre brune (II) ; avec le sulfate et l'azotate (6 à 12 p. 100) cuivriques ammoniacaux on obtient des précipités noirs dont la composition varie légèrement avec la température de précipitation (III à température ordinaire) (IV à 5°). Tous ces corps ont des formules voisines et ne contiennent pas les éléments de l'acide. En voici les compositions :

	I	II	III	IV
	$3C^8Cu^4O, 2H^2O$	*	$C^{17}Cu^8O, 2H^2O$	$12C^3Cu, H^2O$
Cu	67,03	65,25	66,55	71,25
C	25,19	26,30	26,59	27,06
H	0,50	0,9	0,71	0,19

*Propriétés.* — Ces précipités sont bien différents des acétylures cuivreux par leur couleur noirâtre et surtout par leurs réactions vis-à-vis des acides.

SÖDERBAUM les désigne sous le nom d'acétylures cuivriques, en faisant remarquer que leur formule tend d'autant plus vers le corps type  $C^3Cu$ , que la réaction a été faite à plus basse température.

L'acétylure cuivrique provenant du sulfate ou du nitrate est une poudre noire, amorphe, insoluble dans l'eau et les solvants organiques. Chauffé, il détone sourdement avec projection d'étincelles, vers 80°, parfois au-dessus : 1 décigramme produit un bruit semblable à un coup de pistolet.

Quand on dessèche cet acétylure à l'air, il perd de l'eau et absorbe de l'oxygène, de sorte que la composition devient intraduisible, si l'on n'a pas opéré la dessiccation avec des précautions minutieuses. L'ammoniaque avec le concours de l'air le dissout partiellement avec coloration bleue; le permanganate l'oxyde sans former d'acide oxalique. Les halogènes l'attaquent vivement. L'acide nitrique l'attaque avec formation d'une matière humoïde, colloïdale, azotée, de composition indéterminée.

L'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et le cyanure de potassium décomposent assez facilement les corps II, III et IV en laissant une matière humoïde de composition constante  $(C^{12}H^4O^3)^n$ , après dessiccation à  $110^\circ$ .

L'acétylure formé par l'acétate paraît plus stable; on a pu le chauffer jusqu'à  $200^\circ$  sans explosion. L'humoïde qui en dérive a pour composition  $(C^{15}H^5O^3)^n$ .

Bref, on retrouve ici des corps fort voisins de matières humoïdes isolées des fontes par SCHUTZENBERGER et BOURGEOIS.

*Cas des solutions alcooliques.* — La réaction de l'acétylène sur le chlorure cuivrique en solution dans l'alcool absolu est bien différente des précédentes. D'après HOFMANN et KUSPERT, on obtient un précipité cristallisé, non explosif, de formule  $C^2H^2(Cu^2Cl^2)^3$ , mais donnant aussitôt un produit rouge explosif avec perte d'acide chlorhydrique si l'on ajoute de l'eau ou de l'ammoniaque.

Le précipité cristallisé est intégralement soluble dans l'acide chlorhydrique avec formation de chlorure *cuivreux*; il faut donc que le chlorure cuivrique ait été réduit. HOFMANN et KUSPERT n'ont pas élucidé la nature de la réaction, mais, pour eux, l'alcool n'y participe pas.

Si l'alcool est hydraté, on obtient des poudres rouges dont la teinte s'assombrit d'autant plus qu'il y a plus d'eau et qui se rapprochent alors des composés de SÖDERBAUM.

Il m'a semblé que, dans cette réaction, le chlorure cuivrique devait jouer le rôle de corps chlorurant, analogue à celui du perchlorure d'antimoine étudié par MM. BERTHELOT et JUNGFLIESSCH. Et effectivement, si l'on distille l'alcool d'où s'est déposée la combinaison cuivreuse, on trouve que celui-ci, dilué d'eau, laisse séparer un liquide dense à odeur chloroformique, lequel, distillé, passe en



grande partie entre 90 et 115° sous forme d'un liquide incolore altérable à l'air, se transformant dans le chlore, au soleil, en hexachloréthane cristallisé avec formation simultanée de gaz chlorhydrique. C'est un mélange de  $\text{CHCl} = \text{CCl}^2$  et de  $\text{CCl}^2 = \text{CCl}^2$ ; mais il se forme aussi un peu de  $\text{CHCl} = \text{CHCl}$  qui peut être séparé par l'éther de la solution hydroalcoolique d'où s'est précipité le mélange précédent.

Enfin, il se forme encore des combinaisons noires plus complexes, chlorées et cuivrées, qui restent dans le vase distillatoire; on peut les précipiter par l'eau après que l'alcool a été chassé et que l'on a séparé le chlorure cuivreux déposé.

Bref, le rôle chlorurant du chlorure cuivrique sur l'acétylène, qui est une conséquence nécessaire de la formation d'une combinaison cuivreuse, se trouve suffisamment démontré par ces résultats.

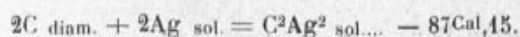
1. 1886. M. BERTHELOT, *Ann. chim. et phys.* [3], **9**, 421 [*Les carbures d'hydrogène*, t. 1<sup>er</sup>, p. 67].
2. 1897. SOEDERBAUM, *D. chem. G.*, **30**, 760, 814, 902.
3. 1897. HOFMANN et KUSPERT, *Zeitschrift für anorg. Chem.*, **15**, 204.

### Carbures d'argent.

Outre le carbure véritable ou acétylure d'argent  $\text{AgC} \equiv \text{CAg}$ ; la littérature chimique mentionne des carbures divers obtenus par destruction de certains sels organiques d'argent. Nous parlerons au chapitre X de ces derniers carbures dont l'existence réelle, cependant, est fort douteuse en tant qu'espèces chimiques.

### Carbure d'argent $\text{C}^2\text{Ag}^2$ .

Précipité blanc pur ressemblant à du chlorure d'argent, se changeant par dessiccation en une poudre blanche, détonant par choc ou élévation de température.



Le carbure ou acétylure d'argent est aujourd'hui le mieux connu des carbures du type acétylure, non décomposables par l'eau. Cela

tient sans doute à la monovalence bien accentuée de l'argent, d'où il résulte que ce métal fournit des dérivés plus simples que le cuivre, le mercure ou l'or ; tout changement de valence au cours des réactions, qui se traduit par des oxydations ou des réductions, se trouve également écarté, d'où la grande netteté des déductions tirées des faits expérimentaux.

Malgré cela, il s'en faut qu'on ait eu d'emblée la clef de la constitution de ce corps. C'est M. KEISER qui a indiqué le premier, en 1892, la formule simple  $C^2Ag^2$ , qui rattache ce carbure aux carbures alcalins et alcalino-terreux ; la même année, M. PLIMPTON, étudia ce corps et quelques sels doubles mais ses formules, provisoires d'ailleurs, étaient légèrement incorrectes.

Enfin, en 1899, MM. BERTHELOT et DELÉPINE ont élargi cette étude en préparant un certain nombre de sels d'argentacétyle et en faisant une étude thermo-chimique minutieuse du carbure d'argent et de ses combinaisons, complétant ainsi d'une façon heureuse les hypothèses formulées en 1866 par M. BERTHELOT et apportant en même temps sur les réactions de ces corps tout un faisceau d'interprétations qui pourraient s'étendre aux carbures du même groupe.

L'histoire du carbure d'argent a été pour ainsi dire développée en même temps que celle du carbure cuivreux, la plupart des chimistes ayant presque toujours parallèlement étudié l'action de certains gaz sur le chlorure cuivreux et sur l'azotate d'argent ammoniacaux.

La formation d'un composé d'argent explosif a été signalé par QUET en 1858, par A. VOGEL et C. REISCHAUER, la même année, par R. BÖTTGER, en 1859.

Le premier dirigeait dans une solution ammoniacale de chlorure d'argent les gaz provenant de la décomposition de l'alcool par l'étincelle d'induction ou par la chaleur (1) ; les seconds utilisèrent l'action du gaz de houille sur l'azotate d'argent neutre, l'azotate d'argent acide et l'acétate d'argent et observèrent que l'acide chlorhydrique dégage des combinaisons formées un gaz odorant qui redonne le précipité initial par l'azotate d'argent ; ils dosèrent l'argent du précipité mais ne tirèrent pas de conclusions sur sa nature (2).

BÖTTGER utilisa aussi le gaz d'éclairage dirigé dans l'azote d'ar-



gent *ammoniacal* et signala la plupart des propriétés du précipité (3). Il fit remarquer que son corps était différent de celui de VOGEL et REISCHAUER, obtenu avec l'azotate d'argent neutre, et qui était cristallisé.

Ces trois auteurs ignorèrent le rapport des corps obtenus avec l'acétylène, puisqu'ils ne connaissaient pas ce gaz ; cette relation a été établie en 1860 par M. BERTHELOT (4). Depuis cette époque, la formation de l'acétylure d'argent a été réalisée dans des conditions diverses ; nous allons citer les cas que nous avons pu recueillir et indiquer en même temps les formules adoptées par les auteurs qui s'en occupèrent ; à titre de curiosité, nous juxtaposerons aux formules les dosages d'argent donnés par ces auteurs :

Date	Auteur	Origine du ppté	Analyse : AgO <sub>10</sub>	Formules
1861.	MIANSIKOFF (5),	Bromure de vinyle et AzO <sup>3</sup> Ag. ammon. . . .	87,2 à 89,05	C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> Ag <sup>2</sup> .
	REBOUL,	Cité par Bérend. . . .	*	(C <sup>2</sup> HAg) <sup>2</sup> Ag <sup>2</sup> O
1865.	M. BÉREND (6),	Acétylène du bromure d'éthylène et AzO <sup>3</sup> Ag, amm. . . . .		(C <sup>2</sup> HAg) <sup>2</sup> Ag <sup>2</sup> O
1866.	BERTHELOT (7),	Acétylène du ppté cui- vreux et sels d'arg. amm. . . . .		(C <sup>2</sup> HAg <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> O
1874.	BLOCHMANN (8),	Acétylène de C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> Br <sup>2</sup> et AzO <sup>3</sup> Ag. amm. . . . .	84,26 à 5	C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> Ag <sup>2</sup> O.
1892.	LOSSEN (9),	Décomp. de l'acétylène- dicarbonate d'argent.	83,6	C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> , Ag <sup>2</sup> O.
1892.	PLIMPTON (10),	Acétylène d'un carbure et AzO <sup>3</sup> Ag, amm. . . .	86,8 à 87,1	C <sup>2</sup> Ag <sup>2</sup> , hyd.
1892.	KEISER (11),	Acétylène et azotate d'argent amm. . . . .	89,62	C <sup>2</sup> Ag <sup>2</sup> .
1897.	CHAVASTELON (13),	Acétylène et azotate d'argent amm. . . . .		C <sup>2</sup> Ag <sup>2</sup> .
1899.	{ KNORR et MATTHES, (14),	Acétylène de C <sup>2</sup> Ca et azol. d'argent amm. . .	89,7	C <sup>2</sup> Ag <sup>2</sup>
1899.	{ KNORR et MATTHES (14),	Acétylène de (CH <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> - AzOH. (CH = CH <sup>2</sup> ). . .	88,1	C <sup>2</sup> Ag <sup>2</sup>
1899.	{ BERTHELOT et DELÉPINE (15)	Acétylène de C <sup>2</sup> Ca et azol. d'arg. amm. . . .	89,93 à 90,0	C <sup>2</sup> Ag <sup>2</sup> .

On voit que la formule véritable aurait été découverte dès le

commencement si MIASNIKOFF avait conservé à l'acétylure le type de l'acétylène, c'est-à-dire s'il avait tenu compte de la réaction si régulière qui se passe entre ce corps et l'acide chlorhydrique et qu'il a constaté lui-même, c'est-à-dire la formation d'acétylène :



Le tableau précédent nous dispensera de rapporter plus amplement les diverses circonstances où se forme cet acétylure et nous allons en indiquer la préparation comme l'a réalisée KEISER.

On fait passer l'acétylène dans une solution ammoniacale d'azotate d'argent. Le précipité formé est d'abord jaune ; mais il devient bientôt d'un blanc pur. On le lave à l'eau ammoniacale par décantation, puis à l'eau pure, à l'alcool et à l'éther. On enlève l'éther par la trompe et on dessèche le produit dans le vide à l'obscurité. On obtient ainsi une poudre blanc de neige qui a bien la composition  $\text{C}^2\text{Ag}^2$ .

Si on laisse sécher ce corps à l'air libre, il ne perd que très lentement l'eau interposée et cela explique sans doute les résultats variés que nous avons rapportés ci-dessus. MM. BERTHELOT et DELÉPINE ont trouvé par exemple :

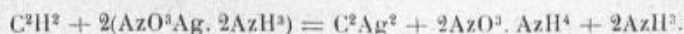
Après 60 heures à l'air libre... Ag. 88,45 p. 100 Ag.

— 5 jours à l'air libre... Ag. 89,6 p. 100 Ag.

Mais dans le dernier cas, il suffit d'une demi-heure à 90° pour chasser le demi-centième d'eau qui reste. Ils ont montré qu'on pouvait le dessécher à 90° et dans ce cas la perte d'eau est rapide ; en partant d'un produit contenant son poids d'eau, il en reste après deux heures, moins d'un centième qui s'élimine dans l'heure suivante.

Si on prépare le carbure d'argent avec de l'acétylène du carbure de calcium, il faut purifier le gaz par le sulfate de cuivre et l'acide chromique ; on peut le sécher sur la chaux sodée.

La réaction de formation est :

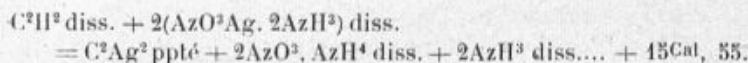


*Propriétés.* — Le carbure ou acétylure d'argent est une poudre

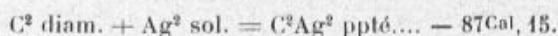


blanche, insoluble dans les liquides neutres. Elle détone avec un bruit sec, avec la plus grande facilité, par friction ménagée ou par élévation de température, en donnant du charbon et de l'argent (BÖTTGER et auteurs ultérieurs). C'est en faisant cette détonation dans le vide que M. KEISER a confirmé la formule  $C^2Ag^2$ ; on n'observe en effet que la formation d'un peu de gaz carbonique; cela n'aurait pas lieu avec la formule  $C^2H^2Ag^2$  qui a la teneur en argent la plus voisine de  $C^2Ag^2$ , mais fournirait une dose considérable d'hydrogène. En répétant cette expérience capitale sur 0,1 de ce corps, MM. BERTHELOT et DELÉPINE ont obtenu :  $CO = 0^{\text{cc}},32$  et  $Az = 0^{\text{cc}},16$  dus sans doute à une trace d'azotate d'argentacétyle et d'air. Le calcul indiquerait la présence de 0 gr. 0015 d'azotate d'argent-acétyle.

La chaleur de formation de l'acétylure d'argent est une des plus faibles que l'on connaisse. Elle a été mesurée par MM. BERTHELOT et DELÉPINE en déterminant la chaleur dégagée dans la réaction de formation avec de l'acétylène dissous et de l'azotate d'argent ammoniacal dissous; le degré de réaction, étant donné qu'on ne peut guère peser le carbure, était évalué en mesurant la perte d'alcalinité et la perte en argent dissous. Ils ont trouvé :



D'où l'on déduit :



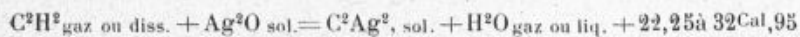
La propriété grandement explosive de l'acétylure d'argent est certainement liée à cette énorme endothermicité. La température dégagée est telle que le carbone et l'argent sont portés à l'état gazeux : ce qui le prouve, c'est que la détonation faite dans un tube vide produit une grande flamme rougeâtre due au refroidissement immédiat des gaz repassant sous forme solide. On trouve du carbone et de l'argent dans toutes les parties du tube. D'après les chaleurs spécifiques, la température s'élèverait vers  $4.000^{\circ}$ .

Si l'on cherche à faire détoner un produit humide, le tube casse,

parce que l'explosion a lieu au sein d'une atmosphère de gaz aqueux qui transmet aussitôt les pressions aux parois et en détermine la rupture. Cette expérience rappelle les effets du bourrage.

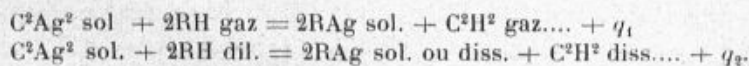
L'acétylure d'argent porté dans le chlore y détone sans danger en donnant du chlorure d'argent et du carbone (BÖTTGER, MIASNIKOFF); au contact de l'iode, cette détonation avec production de charbon a lieu même sans friction; le mélange avec le chlorate de plomb est extrêmement sensible au frottement et dangereux (BÖTTGER).

L'eau non seulement est sans action sur ce carbure comme le montrent les modes de formation, mais c'est au contraire l'acétylène qui change l'oxyde d'argent en carbure, conformément aux réactions fortement exothermiques :



Les acides agissent différemment suivant que ce sont des hydracides ou des oxacides. L'antithèse se révèle par les plus anciennes expériences : ainsi VOGEL et REISCHAUER dégageaient le gaz combustible, principe du précipité détonant, en le traitant par l'acide chlorhydrique ; il y a même explosion, si l'on a employé l'acide gazeux, d'après MIASNIKOFF ; tandis que BÖTTGER avait constaté que l'acide nitrique de densité 1,3 n'exerce aucune attaque à la température ordinaire.

Connaissant la chaleur de formation de l'acétylure d'argent, il est facile de prévoir toutes ces réactions dans les diverses conditions : elles dépendent de ce que la chaleur de formation de l'acétylure par rapport à celle de l'acétylène est plus faible, d'une part, que celle des sels d'argent par rapport aux hydracides générateurs et plus grande, d'autre part, que celle des sels d'argent par rapport aux oxacides générateurs. Pour préciser, considérons les équations extrêmes :



On a :

$$\begin{aligned} q_1 > 0, \text{ si } & 2\text{RAg}_{\text{sol.}} - 2\text{RH}_{\text{gaz}} > -29\text{Cal},05 \\ q_2 > 0, \text{ si } & 2\text{RAg}_{\text{sol ou diss.}} - 2\text{RH}_{\text{dil.}} > -34,35. \end{aligned}$$



Voici un tableau donnant la différence des substitutions de 2Ag à 2H dans les divers acides; la première colonne est calculée pour  $q_1$ , la seconde pour  $q_2$ :

I		II	
2HCl	+ 14	2HCl	- 20,8
2HBr	+ 29,6	2HBr	- 10,4
2HI	+ 41,2	2HI	+ 2,0
2CAzH	- 7,0	2CAzH	- 19,2
H <sup>2</sup> S	- 1,8	H <sup>2</sup> S	- 6,5
2AzO <sup>3</sup> H	- 11,4	<b>C<sup>2</sup>H<sup>2</sup></b>	- <b>34,35</b>
SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup>	*	2AzO <sup>3</sup> H	- 51,6
<b>C<sup>2</sup>H<sup>2</sup></b>	- <b>29,05</b>	SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup>	- 47,5

On voit que tous les hydracides gazeux ou étendus attaqueront le carbure d'argent, ce qui est conforme aux faits; mais les acides azotique ou sulfurique étendus seront sans action, ce qui est encore conforme aux faits. Au contraire, c'est l'acétylène qui chasse ces acides de leurs sels d'argent, avec toutefois une complication spéciale, le carbure formé étant capable de s'unir au sel non encore précipité; mais si l'on prolonge le courant gazeux et si la solution est diluée, on arrive de plus en plus vers le carbure d'argent. C'est ce qu'a montré M. CHAVASTELON pour l'azotate d'argentacétyle et ce que nous verrons à propos de la préparation d'autres sels.

Dans les résultats précédents, on obtient  $q_1$  et  $q_2$  en additionnant respectivement + 29,05 et + 34,35 avec les chiffres des colonnes I et II. Si dans le deuxième cas, on suppose l'acétylène gazeux, il faut remplacer + 34,35 par + 29,05.

D'après ce tableau, l'acide azotique gazeux attaquerait l'acétylure d'argent, mais l'expérience ne serait vraisemblablement pas réalisable sans être accompagnée d'oxydation et d'explosion. MIASNIKOFF a indiqué que parfois l'acide nitrique concentré donne naissance dans certaines circonstances à un composé cristallin; il est probable qu'il s'agissait de l'azotate d'argentacétyle; mais ce composé lui-même est attaqué par l'acide azotique concentré. En chauffant ce corps ou le carbure d'argent humide avec son volume d'acide nitrique bouillant, MM. BERTHELOT et DELÉPINE ont constaté que le précipité se dissolvait rapidement avec dégagement de vapeurs nitreuses continuant même après dissolution totale, ce qui im-

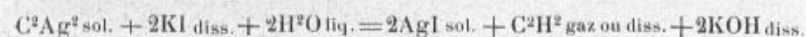
plique la suroxydation des éléments de l'acétylène. Si on laisse refroidir la liqueur claire, on obtient de magnifiques aiguilles de cyanure d'argent pur, dont l'origine est conforme à la production bien connue de l'acide cyanhydrique dans le cours des oxydations des matières hydrocarbonées par l'acide azotique.

L'ammoniaque est sans action sur le carbure d'argent. L'action des alcalis fixes et des oxydes n'a pas été mentionnée ; elle est sans doute nulle dans la plupart des cas.

Si maintenant nous revenons au tableau de la page 140 où l'on constate que la substitution de l'argent dans les hydracides dégage des quantités de chaleur très inégales et si nous voulons nous rappeler que la substitution des métaux alcalins dans les hydracides ou, ce qui revient au même, la chaleur de saturation dégage sensiblement une quantité de chaleur constante, nous allons pouvoir expliquer de nouveaux faits en apparence inattendus, mais que les calculs thermochimiques font prévoir :

L'iodure de potassium dissous est décomposé par l'acétylure d'argent avec mise en liberté d'alcali et dégagement d'acétylène gazeux ; la réaction n'est pas instantanée et paraît même limitée ; si on neutralise l'alcali mis en liberté, l'alcalinité reparait pour se refaire après une nouvelle neutralisation, et ainsi de suite. A chaud, le phénomène est plus rapide. Si l'iodure est concentré, la réaction a lieu avec effervescence d'acétylène et production d'une liqueur limpide, par suite de la dissolution de l'iodure d'argent.

Or, on trouve que :



dégage de  $-7 \text{ Cal}$ , 55 à  $+8 \text{ Cal}$ , 95 si l'on envisage les cas extrêmes où l'iodure d'argent conserverait sa forme initiale pendant que l'acétylène serait gazeux et où cet iodure prendrait son état stable pendant que l'acétylène resterait dissous. C'est plutôt l'état stable qui règle la réaction ; enfin il faudrait encore tenir compte des actions réciproques de l'iodure d'argent sur l'iodure alcalin.

Tous ces états intermédiaires concourent certainement à faire de cette réaction une réaction avec équilibre telle qu'elle a été constatée ; il est néanmoins fort curieux de voir ainsi de l'alcali mis en liberté.



Avec le bromure de potassium, un calcul analogue au précédent conduirait à une absorption de chaleur comprise entre  $-15^{\text{Cal}}, 55$  et  $-3^{\text{Cal}}, 55$ , si l'on fait les mêmes considérations que pour l'iodure. En réalité, il se développe une alcalinité commençante.

Enfin, le calcul relatif au chlorure conduit à des valeurs allant de  $-19,15$  à  $-13^{\text{Cal}}, 85$  suivant que l'on considère l'état gazeux ou dissous de l'acétylène, l'état du chlorure d'argent n'intervenant pas, car il reste identique au cours des réactions. Il n'y a pas de réaction.

Les mêmes calculs faits pour les sulfures de potassium, sodium, ammonium, et les cyanures solubles montreraient également que le carbure serait décomposé avec de forts dégagements de chaleur.

MM. BERTHELOT et DELÉPINE ont vérifié toutes ces conséquences de leurs déterminations ; M. CHAVASTELON avait indiqué antérieurement que le cyanure de potassium dissolvait le carbure d'argent en dégageant de l'acétylène.

Réciproquement, il ne sera pas possible de faire du carbure d'argent avec les sels halogénés, sulfurés, cyanés : on peut citer à cet égard cette expérience de M. BERTHELOT que le chlorure d'argent dissous dans le chlorure d'ammonium n'est pas précipité par l'acétylène (1866).

#### Sels d'argentacétyle.

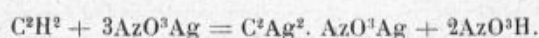
Les considérations précédentes conduisent à ce fait que s'il est possible de précipiter directement l'acétylène d'un sel d'argent à oxacide, on ne saurait le faire avec un sel à hydracide. Dans ce dernier cas, on tourne la difficulté en opérant en milieu alcalin qui saturera l'acide ; cette précaution ne permettra même pas la précipitation totale dans le cas d'un iodure, puisque la réaction est réversible, mais elle suffit pour se procurer le corps ainsi que nous le verrons. Nous commencerons par l'azotate et le sulfate, puis continuerons par le chlorure et l'iodure c'est-à-dire en suivant la question par ordre de difficulté. La théorie des notations de ces corps a été indiquée précédemment ; nous nous appliquerons ici à en donner la théorie thermochimique.

**Azotate d'argentacétyle  $C^2Ag^2$ ,  $AzO^3Ag$  ou  $C^2Ag^3$ .  $AzO^3$ .**

Ce corps se forme à l'état cristallisé quand on fait passer l'acétylène dans l'azotate d'argent neutre (A. VOGEL et C. REISCHAUER). Si on l'examine au microscope, il est parfaitement homogène, en fines aiguilles entrelacées (BERTHELOT et DELÉPINE).

VOGEL et REISCHAUER en firent l'analyse et y trouvèrent de 78,3 à 84 p. 100 d'argent, mais comme ils ne connaissaient pas l'acétylène, ils laissèrent leur expérience sans interprétation de formule.

En 1892, KEISER a indiqué la composition exacte de ce corps :  $C^2Ag^2$ ,  $AzO^3Ag$ , laquelle a été démontrée par M. CHAVASTELON en 1897. S'appuyant sur la mesure du volume gazeux et sur le rapport entre l'acide azotique libéré et l'azote d'argent fixé, ce savant a établi que la réaction était :



On peut aussi, comme l'ont fait MM. BERTHELOT et DELÉPINE, peser le gaz fixé au lieu d'en mesurer le volume.

PLIMPTON avait signalé, en 1892, les composés  $3C^2Ag^2$ ,  $2AzO^3Ag$ , Aq et  $C^2Ag^2$ ,  $2AzO^3Ag$ , Aq ; mais il n'est pas revenu sur le sujet. Enfin WILLGERODT a indiqué en 1895 la formule  $C^2HAg$ ,  $AzO^3Ag$  d'un sel contenant 70,86 p. 100 d'argent.

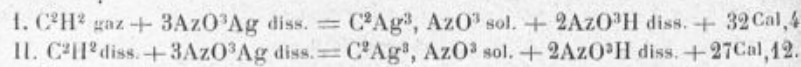
Ces résultats discordants ont lieu d'étonner, car l'obtention du corps à 79 p. 100 d'argent  $C^2Ag^3.AzO^3$  est extrêmement facile à condition de ne pas faire intervenir un excès d'acétylène, auquel cas l'argent finit par se substituer intégralement dans l'acétylène (CHAVASTELON).

*Propriétés.* — C'est un sel blanc, cristallisé, insoluble dans l'eau et l'alcool.

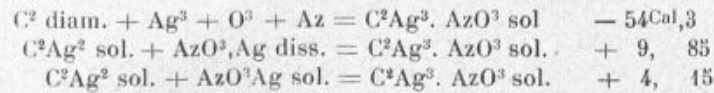
Il détone avec une extrême violence en produisant un bruit semblable à un fort coup de fouet, qu'on peut mieux encore comparer, en raison de sa courte durée, au bruit d'une très puissante étincelle électrique ; la décomposition exige cependant une température assez élevée (BERTHELOT et DELÉPINE) ; ce corps ne détonerait même que vers 230° après s'être coloré depuis 170° (C. WILLGERODT).



Sa chaleur de formation est mesurée d'après les réactions réalisées directement :

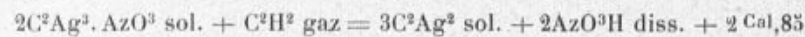


D'où :



En réalité, quand on fait l'expérience II, on observe nettement une première réaction qui dégage les quatre cinquièmes de la chaleur totale observée, sans doute par la formation momentanée de  $C^2Ag^2$  sur lequel réagit plus lentement l'excès d'azotate d'argent, ce qui constitue la deuxième partie de la réaction.

Cette fixation dégage une quantité notable de chaleur ; il en résulte que si l'azotate d'argent est en excès, c'est l'azotate d'argentacétyle qui se forme d'abord. Deux causes contribuent ensuite à retarder la formation pure et simple de l'acétylure d'argent : l'insolubilité de l'azotate d'argentacétyle et la diminution de chaleur dégagée, diminution provenant de ce que l'azotate d'argent n'est plus libre, mais combiné. On aurait, en effet :



et  $- 2Cal,45$  si l'on envisageait l'acétylène dissous. Cela nous explique la formation nécessaire du terme azotate d'argentacétyle. Ce n'est qu'en opérant à chaud et en prolongeant la réaction qu'on arrive à l'acétylure  $C^2Ag^2$ , ainsi que l'a montré M. CHAVASTELON.

Les hydracides décomposent l'azotate d'argentacétyle avec mise en liberté d'acétylène ; la théorie de ces réactions étant la même que pour l'acétylure.

L'ammoniaque enlève le tiers de l'argent sous forme d'azotate d'argent ammoniacal, dont la formation dégage en effet  $13Cal,25$ , c'est-à-dire plus que ne le fait le carbure en se combinant à l'azotate d'argent (Différence  $13,25 - 9,85 = 3Cal,4$ ).

Parmi les sels, les sulfures et les cyanures produisent une décomposition rapide avec dégagement d'acétylène, ce qui est conforme

aux déductions thermochimiques. L'action du chlorure de potassium est insignifiante ou fort lente et incomplète. Par contre, l'iodure agit plus nettement ; cette réaction sera étudiée plus loin.

On peut enfin se demander quelle serait la basicité de l'oxyde théorique  $(C^2Ag^3)_2O$  qui correspondrait aux sels d'argentacétyle. Un calcul simple, dont nous ne mentionnerons que le résultat, indique que la chaleur de neutralisation de cet oxyde par l'acide azotique serait de  $15^{Cal} 05 - y/2$ ,  $y$  étant la chaleur d'union de  $C^2Ag^2$  avec  $Ag^2O$ , probablement assez petite (voir p. 152).

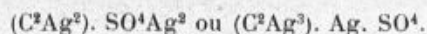
### Sulfates d'argentacétyle.

M. BERTHELOT avait indiqué, en 1866, la formation d'un sulfate d'argentacétyle, mais il ne fit que signaler qu'il régénérerait l'acide sulfurique par l'action de l'acide nitrique.

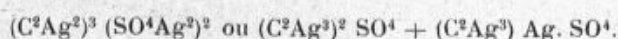
En 1892, M. PLIMPTON a mentionné la formation d'un sulfate  $2C^2Ag^2, SO^4Ag^2, Ag$ , mais il n'a pas développé le travail annoncé dans les *Proceedings*.

MM. BERTHELOT et DELÉPINE ont étudié plus avant la réaction de l'acétylène sur le sulfate d'argent (1899) et constaté la formation de plusieurs sulfates selon les conditions expérimentales :

1. — L'action de l'acétylène sur une solution de sulfate d'argent en excès (à 5 p. 1.000) donne naissance à un sulfate mixte blanc insoluble, résultant d'une demi-substitution de l'argentacétyle à l'argent du sulfate d'argent :



2. — Si l'on continue le courant de gaz, on précipite tout l'argent de la solution en même temps que la couleur devient un peu jaune. Le précipité est un composé mixte du précédent et du sulfate d'argentacétyle :



On obtient instantanément le même corps si on verse du sulfate d'argent dissous dans une solution aqueuse saturée d'acétylène.

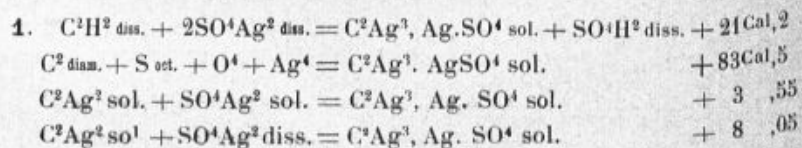


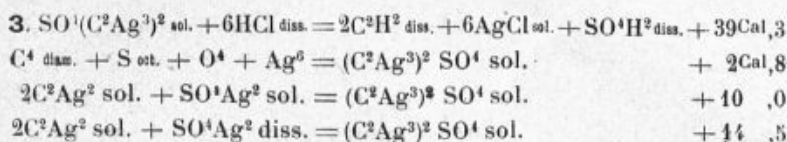
**3.** — Le composé  $(C^2Ag^2)SO^4$  ne s'obtient qu'en prolongeant le contact des corps précédents avec une solution aqueuse d'acétylène ; la teneur en argent augmente progressivement ; au bout de deux jours en changeant deux fois la solution d'acétylène, pour enlever aussi l'acide sulfurique, on arrive au corps théorique. Voici d'ailleurs les analyses qu'on a faites de ces corps :

	1		2		3	
	Trouv.	Calc.	Trouv.	Calc.	Trouv.	Calc.
Ag.....	78,23	78,26	80,22	80,29	82,05	81,81
S.....	5,4	5,7	4,4	4,7	»	»
O.....	10,7	11,5	9,0	9,0	»	»
$C^2H^2$ .....	»	4,71	»	5,80	6,47	6,56

Les dosages d'argent sont pour la plupart des moyennes de nombre très voisins. Le soufre et l'oxygène ont été mesurés en faisant détoner les sulfates dans des tubes vides : le soufre garde la moitié de l'oxygène et se change en  $SO^2$  ; le reste forme avec le charbon un mélange de  $CO$  et  $CO^2$  dans lequel est contenu l'autre moitié de l'oxygène ; des volumes de gaz obtenus on passe facilement aux centièmes en oxygène et soufre. L'acétylène est le gaz dégagé par l'acide chlorhydrique étendu sur les sulfates.

*Propriétés.* — Ce sont des corps amorphes, blancs, ou presque blancs, infiniment moins détonants que l'azotate, insolubles dans l'eau, pouvant être séchés à  $90-100^\circ$  sans s'abimer. L'acide chlorhydrique étendu les décompose facilement en formant de l'acide sulfurique, de l'acétylène et du chlorure d'argent : cette réaction a servi de base aux déterminations thermochimiques pour le dernier sulfate ; pour le premier, on a agi directement en ayant soin de verser l'acétylène dissous dans le sulfate en excès. On dose l'excès d'acidité survenu dans ces réactions pour en mesurer le degré. Voici les résultats pour les composés 1 et 3 :





Comme pour l'azotate d'argentacétyle, l'union du sel avec le carbure dégage de la chaleur et l'on s'explique qu'il y ait arrêt dans l'action de l'acétylène sur le sulfate. Le sel intermédiaire n'a pas été examiné thermochimiquement.

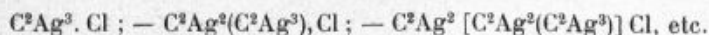
La chaleur de formation élevée, relativement à celle de l'azotate, concorde avec la moindre explosibilité des sulfates.

### Chlorures d'argentacétyle.

Une solution neutre ou acide de chlorure d'argent (dans KCl, AmCl, HCl) ne précipite pas par l'acétylène. Par contre, les solutions ammoniacales précipitent facilement ainsi que l'avaient constaté autrefois QUET, puis M. BERTHELOT.

En 1895, M. C. WILLGERODT a indiqué une formule de ce corps  $\text{C}^2\text{HAg}$ ,  $\text{AgCl}$  analogue à celle de son azotate ; mais cette formule n'est pas acceptable. En effet, MM. BERTHELOT et DELÉPINE ont vérifié que la détonation du chlorure d'argentacétyle dans un tube vide ne donne pas de trace de gaz.

Les conditions de formation doivent être observées rigoureusement, la composition du corps pouvant varier comme avec le sulfate, suivant la façon dont on opère. Il semble que dans ces chlorures la molécule ( $\text{C}^2\text{Ag}^2$ ) puisse s'entasser, comme l'ammoniaque dans certains chlorures. On peut donc prévoir des corps tels que :



1. Le chlorure  $\text{C}^2\text{Ag}^2$ ,  $\text{AgCl}$  ou  $\text{C}^2\text{Ag}^3. \text{Cl}$  se forme lorsqu'on agite de l'acétylène avec une solution de chlorure d'argent ammoniacal, préparée en dissolvant du chlorure d'argent récemment précipité et humide dans de l'ammoniaque à 22°, puis diluant la solution de son volume d'eau, ce qui peut se faire sans amener de précipitation.



L'absorption du gaz est rapide ; elle donne naissance à un précipité blanc pur, moins sensible à la lumière que le chlorure d'argent. On a soin de ne plus ajouter de gaz dès que les deux tiers environ du chlorure d'argent ont été précipités, terme indiqué par l'apparition d'un voile jaunâtre à la partie supérieure. On lave par décantation, jusqu'à cessation d'alcalinité. On recueille sur un filtre et sèche à 90-100°.

2. 2° Le chlorure  $(C^2Ag^2)_2AgCl$  ou  $C^2Ag^2(C^2Ag^2)Cl$  se forme quand on fait passer l'acétylène à refus dans la même solution que précédemment, mais amenée à la limite de solubilité par addition d'un peu d'acide chlorhydrique. On obtient un précipité jaune citron différent du précipité blanc. Tout l'argent est précipité.

3. 3° Enfin si on plonge l'action de l'acétylène on obtient des précipités de plus en plus jaunes ; on a pu obtenir un précipité correspondant à  $(C^2Ag^2)_3AgCl$ .

Voici d'ailleurs les compositions de ces corps qui en montreront la tendance progressive vers  $C^2Ag^2$  (90 p. 100 Ag).

	1		2		3	
	Trouv.	Calc.	Trouv.	Calc.	Trouv.	Calc.
Ag.....	84,47	84,48	86,57	86,59	87,51	87,5
$C^2H^2$ ....	6,61	6,77	8,45	8,32	»	»

Si les teneurs en argent diffèrent peu, celle de l'acétylène régénéré dégagé par l'acide chlorhydrique varie notablement.

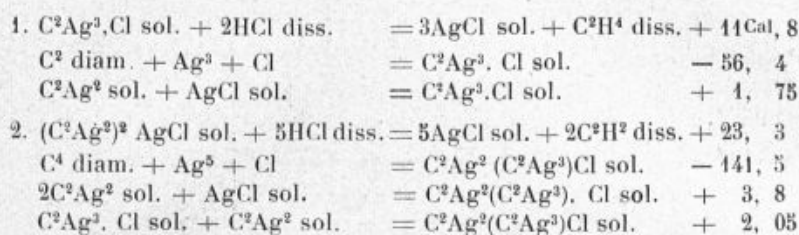
*Propriétés de  $C^2Ag^3Cl$ .* — C'est un corps blanc, insoluble dans l'eau, détonant modérément par chauffage en laissant de l'argent, du charbon et du chlorure d'argent qui se volatilise partiellement pendant l'explosion sous forme de fumées violettes.

Il est décomposable par HCl, HI, CAzK, AzH<sup>4</sup>HS avec formation de  $C^2H^2$ . L'iodure de potassium le jaunît, puis le dissout.

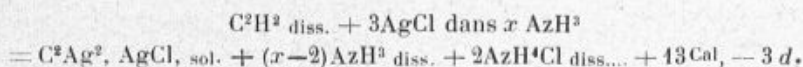
*Propriétés de  $C^2Ag^2(C^2Ag^2)Cl$ .* — C'est un corps jaune, gardant cette couleur lorsqu'on le dessèche à froid, mais devenant un peu gris à l'étuve. Sa détonation a lieu avec production de vapeurs violettes : elle est un peu plus violente que celle du précédent. Ses réactions sont les mêmes.

*Étude thermochimique.* — Elle a été faite en décomposant les

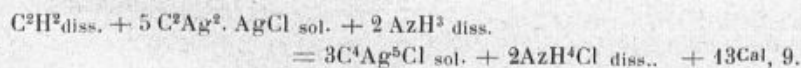
chlorures humides par l'acide chlorhydrique étendu et déterminant l'acidité survenue par cette opération. On a trouvé :



Ces nombres permettent de prévoir les diverses réactions, entre autres l'interprétation des réactions génératrices successives :



en appelant  $d$  la chaleur de dissolution de AgCl dans AzH<sup>3</sup>. Si l'action de l'acétylène continue, on a :



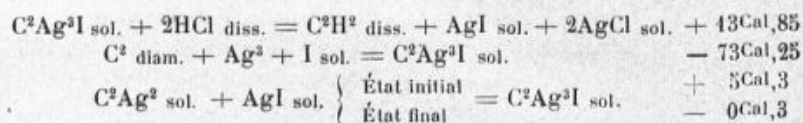
Enfin, l'action de l'acétylène jusqu'à production du carbure donnerait avec le premier chlorure d'argentacétyle 7<sup>Cal,75</sup> ; avec le second 3<sup>Cal,65</sup>. Ces calculs montrent donc que l'action de l'acétylène continue à s'exercer même après que la liqueur ne contient plus d'argent dissous pourvu qu'il y ait de l'ammoniaque. On saisit par là la nécessité d'opérer comme nous l'avons indiqué ; les réactions ultérieures étant cependant de moins en moins vives, il est facile de s'arrêter au deuxième terme en interrompant l'action, lorsque le flacon crêpe après qu'on a saturé l'eau d'acétylène et qu'on agite.

#### Iodures d'argentacétyle

MM. BERTHELOT et DELÉPINE ont cherché à obtenir un iodure d'argentacétyle par double décomposition entre l'azotate d'argen-



tacétyle et l'iodure de potassium. Il se produit aussitôt une réaction : la coloration du sel passe du blanc au verdâtre ; mais il y a en même temps dégagement d'acétylène et mise en liberté d'alcali, si l'on a opéré en versant l'iodure trop vite. Si l'on ajoute celui-ci seulement jusqu'à apparition de l'alcalinité, on a bien le composé  $C^2Ag^3I$ , mais il faut avoir soin de ne pas dépasser l'alcalinité. On obtient ainsi un composé fort détonant contenant bien la dose d'argent théorique (68,2 p. 100) ; mais il est possible que la réaction ait eu pour simple résultat de décomposer l'azotate d'argent et d'accoler l'iodure au carbure. L'étude thermochimique a fourni les résultats suivants :



Si l'action de l'iodure sur l'azotate d'argentacétyle a lieu avec production de l'état final de l'iodure, on voit que la réaction est négative et qu'il est possible que l'iodure engendré ne se combine plus au carbure (?).

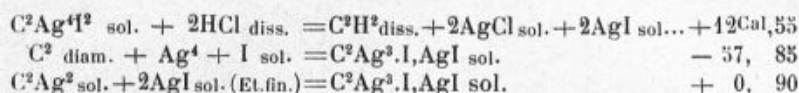
On obtient un autre iodure en précipitant directement l'iodure d'argent par l'acétylène dans les conditions suivantes :

L'iodure d'argent dissous dans l'iodure de potassium seul ou additionné d'ammoniaque ne précipite pas par l'acétylène ; mais si l'on ajoute un peu de potasse, le gaz détermine un précipité jaune, ténu et lourd, surtout par agitation en vase clos.

La formation est d'autant plus facile qu'il y a plus de potasse, ce que l'on conçoit puisque sans potasse, c'est l'action inverse de l'iodure de potassium sur l'acétylène qui a lieu. Néanmoins, on ne peut dépasser une certaine dose de potasse, parce qu'elle provoque une séparation d'iodure d'argent.

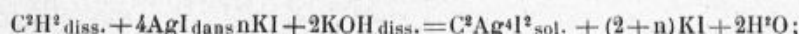
On sépare donc le premier précipité. En ajoutant de nouvelle potasse et de nouvel acétylène, on a un second précipité identique au premier ; on lave ces précipités avec de l'iodure de plus en plus dilué, puis à l'eau pure. C'est un iodure double  $C^2Ag^3I, AgI$  correspondant au dérivé cuivreux et bien moins riche en argent que le précédent (60,8 p. 100).

La détonation d'un quart de gramme en tube scellé a fourni 0<sup>cc</sup>,15 CO et 0<sup>cc</sup>,1 d'azote. Cette détonation est faible, elle est précédée de la fusion du sel et accompagnée d'une longue flamme jaune due sans doute à l'iodure d'argent volatilisé. Le bruit faible de cette détonation contraste avec la détonation assez violente du précédent. L'étude thermochimique a donné les résultats suivants :



On aurait 6<sup>Cal</sup>,5 si AgI était pris dans son état initial.

La réaction de formation est :



elle dégage 14<sup>Cal</sup>,35 — 4*d* si l'on considère l'état initial de l'iodure se dissolvant avec un dégagement de chaleur *d* pour 1AgI, mais elle absorbe (8<sup>Cal</sup>,05 + 4*d'*), si on considère l'état initial de l'iodure si dissolvant avec dégagement de *d'* dans KI. Ces constatations expliquent les limitations observées.

Avant de quitter ce sujet un peu longuement étudié nous pouvons encore faire ressortir que les sels d'argentacétyle constituent une série parallèle aux sels d'argent, si l'on considère leurs chaleurs de formation :

AgCl ...	29 <sup>Cal</sup> ,1	C <sup>2</sup> Ag <sup>3</sup> .Cl.....	- 56, 4	Diff.	85 <sup>Cal</sup> ,4
AgI {	Et. init. 8,6	C <sup>2</sup> Ag <sup>3</sup> .I	- 73,25	}	84, 85
Et. fin.	14,5				87, 75
Ag.AzO <sup>3</sup> .	28,7	C <sup>2</sup> Ag <sup>3</sup> .AzO <sup>3</sup>	- 54, 3		83, 0
$\frac{1}{2}$ Ag <sup>2</sup> .SO <sup>4</sup>	83,6	C <sup>2</sup> Ag <sup>3</sup> .(SO <sup>4</sup> ) <sup>1/2</sup> + 1, 4			82, 2.

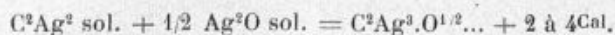
La différence est sensiblement constante et égale à 83 calories.

**Oxyde d'argentacétyle.** — En faisant réagir l'acétylène sur l'oxyde d'argent humide en excès, on transforme cet oxyde en une poudre jaune qui noircit rapidement à la lumière ; c'est sans doute de l'acétylure combiné à l'oxyde d'argent, soit l'oxyde d'argentacétyle. La couleur jaune fugitive que l'on observe dans certaines précipitations pourrait lui être attribuée.



En opérant avec de l'oxyde d'argent dissous dans de l'ammoniaque, on n'obtient que le carbure  $C^2Ag^2$ .

Si l'on supposait que l'oxyde d'argentacétyle ait par rapport à l'oxyde d'argent la tonalité moyenne des autres combinaisons, on trouverait que sa chaleur de formation pour  $(C^2Ag^3)O^{1/2}$  serait environ 80 calories et on aurait :



Comme l'ammoniaque dégage  $5^{Cal,2}$  en se combinant à cet oxyde, on voit que la réaction en milieu ammoniacal ne saurait procurer l'oxyde d'argentacétyle, mais seulement le carbure, ce qui a été observé.

**Autres sels.** — M. BERTHELOT a aussi indiqué la formation d'un phosphate décomposable par l'acide chlorhydrique.

Par contre, le benzoate d'argent lui a fourni l'acétylure après lavages ; il en est de même de l'acétate d'après PLIMPTON. On voit donc que dans les sels à oxacides faibles, l'acide est purement chassé, nous retrouverons ce fait avec les sels mercurieux et mercuriques.

1. 1858. QUET, *C. R.*, **46**, 903.
2. 1858. A. VOGEL et C. REISCHAUER, *Bericht d. münchener Acad.* p. 331 ; d'après *Jahresbericht v. Chem.*, f. 1858, p. 208.
3. 1859. R. BÖTTGER, *J. f. prat. Chem.* (1), **76**, 224.
4. 1860. M. BERTHELOT, *C. R.*, **50**, p. 807.
5. 1861. M. MIASNIKOFF, *Ann. Chem. und Pharm.*, **118**, 330.
6. 1865. MAX BEREND, *Ann. Chem. und Pharm.*, **135**, 257.
7. 1866. M. BERTHELOT, *Ann. chim. et phys.* [4], **9**, 385.
8. 1874. R. BLOCHMANN, *Ann. Chem. und Pharm.*, **173**, 167.
9. 1892. W. LOSSEN, *Ann. Chem.*, **272**, 139.
10. 1892. R. PLIMPTON, *Proced. chem. soc.*, f. 1892, p. 109.
11. 1892. E. KEISER, *Ann. chem. Journ.*, **14**, 285.
12. 1895. C. WILLGERODT, *D. chem. G.*, **28**, 2107.
13. 1897. R. CHAVASTELON, *C. R.*, **124**, 1364.
14. 1899. L. KNORR et H. MATTHES, *D. chem. G.*, **32**, 740.
15. 1899. M. BERTHELOT et M. DELÉPINE, *C. R.*, **129**, 361 ; 1900, *Ann. chim. et phys.* [7] **19**, 5.

### Carbure d'or $C^2Au^2$ .

Flocons jaunes, amorphes, explosifs.

La composition et la constitution du carbure d'or ont été établies récemment par MM MATHEWS et WATTERS ; ces auteurs utilisèrent la réaction indiquée en 1866 par M. BERTHELOT : à savoir l'action précipitante de l'acétylène sur l'hyposulfite aurosodique  $(S^2O^3)^2Na^2Au$  additionné d'ammoniaque.

En 1859, BÖTTGER avait bien indiqué que le chlorure d'or aussi peu acide que possible donnait par le gaz d'éclairage, un précipité brun explosif à l'état sec, par chauffage (1), mais l'emploi du chlorure aurique est mauvais. D'après PHILIPS, ce sel serait surtout réduit (3).

M. BERTHELOT avait regardé son composé comme un oxyde d'aurosacétyle (2) ; en recueillant le précipité sur un filtre, le lavant à l'eau, à l'alcool et le séchant sur l'acide sulfurique. MM. MATHEWS et WATTERS ont reconnu très facilement que c'était le carbure aureux pur : la substance ne perd plus de poids à  $100^\circ$  et laisse 94,25 p. 100 d'or métallique lorsqu'après l'avoir décomposée par chauffage progressif au bain d'air jusqu'à  $180-200^\circ$ , on incinère le résidu de charbon et d'or qui s'est formé (4).

*Propriétés.* — Le carbure ou acétylure d'or se précipite sous forme de flocons jaunes.

Sec, il est extrêmement explosif, soit par chauffage rapide entre  $83$  et  $157^\circ$ , soit par friction, même avec un pinceau en poil de chameau. Dans un cas, MATHEWS et WATTERS ayant placé 15 à 20 milligrammes de cette matière sur un verre de montre et ayant voulu en remuer une petite parcelle avec la pointe d'un canif, eurent une violente détonation ; le verre fut brisé en un grand nombre de morceaux.

Cette détonation a lieu avec une longue flamme, dépôt d'or et de carbone ; ce qui prouve que les éléments ou un des éléments au moins, sont portés à la température de volatilisation par la chaleur dégagée.

Cependant, si on ne chauffe que très graduellement, la décomposition a lieu sans explosion ni perte de matière.



L'eau froide ne le décompose pas ; mais à l'ébullition, il y a séparation des constituants, carbone et or, sans production d'acétylène.

L'acide chlorhydrique le décompose en acétylène et chlorure aureux :



Le sulfate de cuivre et le chlorure ferrique ne l'attaquent pas.

La solution d'aurate de potassium ainsi que celle de cyanure aurico-potassique rendu alcalin par l'ammoniaque ne précipitent pas par l'acétylène.

1. 1859. BÖTTGER, *J. f. prakt. Chem.* (1), **76**, 224.
2. 1866. BERTHELOT, *Ann. chim. et phys.* [4], **9**, 385.
3. 1894. PHILIPS, *Americ. chem. Journ.*, **16**, 348.
4. 1900. MATHEWS et WATTERS, *Journ. of the am. chem. Society*, **22**, 108.

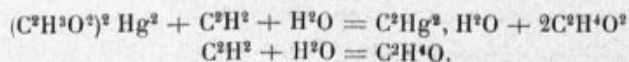
### Carbures de mercure

Il existe deux carbures ou acétylures de mercure,  $\text{C}^2\text{Hg}^2$  et  $\text{C}^2\text{Hg}$ , correspondant aux sels mercurieux et mercuriques. Le dérivé mercurieux n'a été obtenu qu'hydraté.

#### Carbure mercurieux $\text{C}^2\text{Hg}^2$ , $\text{H}^2\text{O}$ .

Poudre blanche, souvent grisâtre ; explosible.

M. PLIMPTON avait signalé, en 1892, la formation d'un composé explosif, obtenu par l'action de l'acétylène sur l'acétate mercurieux en suspension dans l'eau (1). Son travail fut repris récemment par MM. E. BURKARD et W. TRAVERS (2). La réaction n'arrive à son terme que si l'on agite souvent pendant le passage du gaz qui doit durer trente heures et elle doit être faite hors de la lumière diurne. Tout l'acide acétique est déplacé : la solution possède une forte odeur d'aldéhyde due à l'hydratation d'une fraction de l'acétylène et il s'est formé un précipité d'acétylure mercurieux :



Le précipité lavé à l'eau, puis à l'alcool et séché sur l'acide sulfurique est blanc (grisâtre souvent, par suite de la présence d'un peu de métal libre) et présente la composition  $C^2Hg^2, H^2O$  (90,6 de mercure à l'analyse). On ne peut lui enlever cette eau, car à  $100^\circ$ , le produit se décompose ; mais c'est bien un acétylure comme le montrent l'action de l'iode qui fournit de l'éthylène tétraiodé et celle de l'acide chlorhydrique qui régénère de l'acétylène.

1. 1892. R.-R. PLIMPTON, *Proceedings of the chem. soc.*, p. 109.
2. 1902. E. BURKARD et W. TRAVERS, *Chem. soc.*, **81**, 1270.

### Carbure mercurique $C^2Hg$ .

Poudre blanche, amorphe, lourde, explosive.  
Avec  $\frac{1}{2} H^2O$ ,  $D_{16} = 5,3$ .

La précipitation par l'acétylène de l'iodure de mercure dissous dans l'iodure de potassium additionné d'ammoniaque a été indiquée par M. BERTHELOT, en 1866 (1). Il se forme des cristaux chatoyants que les lavages à l'eau iodurée, puis pure, transforment en une poudre extrêmement explosive, mais aucun de ces corps n'a été analysé ; M. BERTHELOT considéra la poudre comme de l'oxyde de mercuracétyle.

H. BASSETT refit cette expérience en 1869, mais en partant de l'iodure mercuricopotassique additionné de potasse (réactif de Nessler) addition d'ailleurs nécessaire, le produit non alcalinisé ne précipitant pas (2). Il dirigeait du gaz d'éclairage dans la solution et obtenait un précipité explosant légèrement par la chaleur en donnant un sublimé d'iodure mercurique et laissant un résidu charbonneux. Ce corps régénérât l'acétylène par l'action de l'acide chlorhydrique. Son analyse conduisit BASSETT à la formule  $C^2HHgI, HgO$  dans laquelle nous reconnaissons une combinaison du type  $C^2Hg, HgI.OH$  ou bien  $C^2hg^3.I, hgOH$ .

Le corps véritable  $C^2Hg$  a été préparé, en 1893, par M. E. KEISER en utilisant la même réaction que BASSETT, mais en partant d'acétylène préparé par le bromure d'éthylène et la potasse alcoolique (5). M. KEISER semble attribuer à des impuretés du gaz la formule



trouvée par BASSETT ; il est bien plutôt probable que BASSETT ne poussa pas assez longtemps la réaction du gaz qui est pauvre en acétylène. Quoi qu'il en soit, M. KEISER obtient un précipité blanc fort abondant, qui, lavé, puis séché sur l'acide sulfurique d'abord, et ensuite au bain-marie pendant longtemps, correspond à la formule  $C^2Hg$  (88,9 p. 100 de mercure trouvé). Séché simplement à l'air, il est bien moins riche en mercure (83,1 p. 100) ; séché au-dessus de  $100^\circ$ , il s'altère en noircissant.

Même en séchant à  $100^\circ$  un produit obtenu autrement, en faisant passer de l'acétylène dans une solution d'oxyde de mercure récemment précipité et dissous dans de l'ammoniaque concentrée additionnée de carbonate d'ammonium, MM. R. PLIMPTON et W. TRAVERS n'ont pu arriver à avoir une teneur en mercure supérieure à 87,3 p. 100, c'est-à-dire que leur corps contenait encore environ un tiers de molécule d'eau (6).

Enfin, en opérant avec l'acétate mercurique dissous, MM. E. BURKARD et W. TRAVERS ont eu comme avec l'acétate mercurieux déplacement total de l'acide acétique, mais le précipité était de composition complexe :  $3C^2Hg, 2HgO, 2H^2O$ . Dans un travail préliminaire, PLIMPTON avait attribué à ce précipité la composition  $3HgO, 2C^2H^2 = 2C^2Hg, HgO, 2H^2O$  (4).

Ces résultats variés montrent que la nature du produit formé change avec le point de départ et sans doute avec la durée de l'expérience. On trouvera encore d'autres résultats avec certains sels (voyez sels de mercuracétyle).

*Propriétés.* — Le carbure de mercure est une poudre blanche, pesante, amorphe ; insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; soluble dans l'acétate d'ammonium, si elle est fraîchement préparée.

Chauffé rapidement, le carbure mercurique détone violemment vers  $230^\circ$  avec production de charbon très divisé et de vapeur de mercure. Chauffé graduellement, il se résout lentement à  $110^\circ$  en mercure, charbon et vapeur d'eau. Dans une expérience, la décomposition fut complète avant  $150^\circ$  au bout de 3 heures ; dans une autre, la décomposition totale ne fut pas encore atteinte en chauffant graduellement à  $300^\circ$  pendant l'espace de 2 heures (K., Pl. et Tr.). Il faut un choc violent pour le faire détoner et son maniement est relativement facile.

*Action des halogènes.* — Le chlore et le brome provoquent l'explosion du carbure de mercure, mais en dissolution, ils engendrent des dérivés halogénés :  $C^2Cl^6$ ,  $C^2Br^4$ ; l'iode en solution alcoolique ou iodurée, donne  $C^2I^2$ ,  $C^2I^4$  dès la température ordinaire, plus vite à chaud; à la température de bain-marie, c'est surtout le polymère  $C^2I^6$  fusible à  $187^\circ$  qui prend naissance.

*Acides.* — L'acide chlorhydrique le dissout avec formation d'acétylène et de chlorure mercurique (K.); toutefois, une fraction de l'acétylène s'hydrate en aldéhyde et il ne s'en dégage guère qu' $\frac{3}{5}$  (Pl. et Tr.). L'acide nitrique le dissout aisément; l'acide sulfurique concentré provoque une explosion. Les acides étendus ont une tendance à donner de l'aldéhyde plutôt que de l'acétylène.

Le cyanure de potassium dissout le carbure de mercure, même si celui-ci est à l'état sec.

### Sels de mercuracétyle

Pour écrire commodément la formule de ces sels et les grouper avec les sels similaires d'argent et de cuprosum, il est utile de fractionner les deux valences du mercure en posant  $hg = \frac{1}{2} Hg = 100$ .

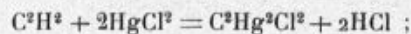
Quelques-unes de ces combinaisons présentent la remarquable propriété de ne plus fournir d'acétylène quand on les détruit par les acides; au cours de sa mise à nu, ce gaz fixe les éléments de l'eau pour former de l'aldéhyde. Nous avons déjà signalé que l'acétylure de mercure ne régénérât qu'une fraction de l'acétylène qui a servi à le constituer. Ce dernier cas s'explique par le fait que le chlorure de mercure peut se fixer directement sur le carbure en donnant le composé  $C^2Hg$ ,  $HgCl^2$ , ce qui immobilise la moitié du carbure sous cette forme: l'expérience de combinaison directe a été faite par MM. PLIMPTON et TRAVERS et leur a fourni un corps identique à celui que donnent l'acétylène et le chlorure mercurique.

*Chlorure*  $C^2Hg$ ,  $HgCl^2$  ou  $C^2(HgCl)^2$  ou encore  $C^2hg^2Cl$ ,  $hgCl$ . — Ce corps se produit sous forme d'une poudre granuleuse quand on fait passer l'acétylène dans une solution aqueuse de bichlorure de mercure; après lavages à l'eau, à l'alcool et à l'éther et dessiccation



sur l'acide sulfurique, il paraît retenir 1,8 p. 100 d'eau ce qui correspond à la formule  $C^2Hg^2Cl^2, 1/2H^2O$  (KEISER).

L'acide chlorhydrique dilué, froid, ne l'attaque pas ; ce qui se conçoit, puisque sa formation libère cet acide



chaud et concentré il le décompose, mais sans former d'acétylène.

L'eau régale et l'acide nitrique fumant le dissolvent (K.).

Chauffé, il n'explose pas ; chauffé avec précaution sur une lame de platine, il déflagre soudainement en donnant du calomel et laissant du charbon (K. ; Pl. et Tr.). Il en est de même en tube clos (K.).

D'après KEISER, il absorbe 4 atomes d'iode ; d'après PLIMPTON, il ne fournit pas d'iodacétylène.

*Iodure.* — Nous avons indiqué plus haut que le corps préparé par BASSETT pouvait être considéré comme un hydroxy-iodure de mercuracétyle.

*Oxydes.* — On pourrait considérer comme tel le produit  $3C^2Hg, 2HgO, 2H^2O$  ou  $3C^2hg^2OH, hgOH$  obtenu en décomposant l'acétate mercurique par l'acétylène. C'est aussi un corps décomposable par la chaleur, mais non explosif, ne donnant pour ainsi dire pas d'acétylène par les acides, mais de l'aldéhyde.

On a remarqué que les composés mercuracétyliques étaient tous non explosibles et qu'ils retournaient non à l'acétylène mais à l'aldéhyde qui en est l'hydrate. Cette dernière propriété n'existe pas que pour l'acétylène, mais aussi pour les divers carbures acétyléniques ; ces carbures fixent les éléments de l'eau en présence des sels mercuriques et engendrent les cétones correspondantes, ainsi que l'a montré KUTSCHEROW (3).

1. 1866. M. BERTHELOT, *Ann. chim. et phys.* [4], **9**, 385.
2. 1869. H. BASSETT, *Chemical news*, **19**, 28.
3. 1885. KUTSCHEROW, *D. chem. G.*, **17**, 13.
4. 1892. R. PLIMPTON, *Proceed. chem. soc.*, f. 1892, p. 109.
5. 1893. E. KEISER, *Americ. chem. Journ.*, **15**, 535.
6. 1894. R. PLIMPTON et TRAVERS, *Chem. soc.*, **65**, 264.
7. 1902. E. BURKARD et TRAVERS, *Chem. soc.*, **81**, 1270.

## CHAPITRE IX

### CARBURES COMPLEXES

#### Carbures à plusieurs métaux

Les produits métallurgiques à base de fer et de carbone sont souvent additionnés d'autres métaux destinés à en modifier les propriétés dans un sens voulu. Quelques auteurs ont examiné si ces produits ne contenaient pas quelque combinaison spéciale où seraient engagés les métaux ajoutés. Il en est bien ainsi dans quelques circonstances : les résultats obtenus prouvent que des carbures complexes peuvent prendre naissance et cristalliser dans le restant de la masse ; on a pu isoler ces carbures toutes les fois que la gangue s'est montrée plus attaquable que les cristaux qui s'y trouvaient répartis et les résultats ont pu être étendus à des alliages où le fer est remplacé par du chrome.

On a isolé jusqu'ici :

$C^3Fe^7Mn$ ,  $C^8Fe^{12}Mn$  des ferromanganèses ;

$C^2FeCr^3$ ,  $C^3Fe^7Cr^2$ ,  $C^5Fe^9Cr^3$ ,  $C^7Fe^3Cr^9$  et  $C^7Fe^9Cr^6$ , des ferrochromes ou de produits analogues préparés au four électrique ;

$C^2Fe^3Mo^2$ ,  $C^3Fe^6W^6$ ,  $C^7Cr^9W^2$ , de produits préparés au four électrique ;

$C^4Fe^7(Cr,Mo)^8$  et  $C^4Fe^7(Cr,W)^6$ , de produits fondus pour cette étude spéciale.



### Carbures de fer et de Manganèse.

En soumettant à l'électrolyse au pôle positif d'un bain sulfurique, comme pour les aciers, un acier manganésifère ayant la composition centésimale.

**C**, 0,55; **Mn**, 1,73; **S**, 0,28; **Si**, 0,02; **P**, 0,02; **Fe**, 98,40.

ARNOLD et READ ont obtenu des résidus fort enrichis en manganèse et en carbone (1).

Ainsi, un échantillon de cet acier, *recuit*, a fourni une poudre métallique grise de composition  $C^2Fe^7Mn$ , c'est-à-dire contenant 7,45 p. 100 de carbone et 11,4 p. 100 de manganèse.

Le même acier pris tel quel a fourni un résidu de formule  $C^3Fe^{17}Mn$  notablement moins riche en manganèse.

Les auteurs supposent que ces carbures doubles peuvent être souillés d'un peu de carbone libre; toutefois il est remarquable de voir subsister ici en combinaison avec le carbone et le fer, le manganèse dont le carbure est attaqué par l'eau à la température ordinaire; ces résultats concordent d'ailleurs avec l'observation faite par CLOEZ que les alliages riches en manganèse seuls s'attaquent par l'eau.

### Carbures de fer et de chrome.

Ces carbures ont été décrits en grand nombre; et leur stabilité est très grande.

#### Carbures $C^2FeCr^3$ et $C^3Fe^7Cr^2$ .

Alliages non magnétiques.

Durs comme la tourmaline.

Ces carbures ont été isolés par MM. BEHRENS et VAN LINGE des ferrochromes industriels, où ils forment visiblement des cristaux blancs d'argent, souvent de dimension considérable et auxquels les

aciers semblent devoir leur dureté. On les en sépare par attaque à l'eau régale ou à l'acide chlorhydrique fumant (2).

D'un ferrochrome à 13 p. 100 de chrome on a isolé 60 p. 100 de la combinaison  $C^3Fe^7Cr^9$  (Cr = 19,5 p. 100) ; pendant que d'un ferrochrome à 50 p. 100 de chrome on a isolé la combinaison  $C^2FeCr^3$  (Cr = 66,1).

On voit avec la plus grande netteté que le carbure double diffère par sa composition de la masse totale.

#### Carbures $C^5Fe^9Cr^3$ et $C^7Fe^3Cr^9$ .

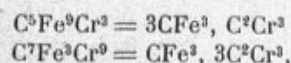
Ces carbures ont été isolés par MM. CARNOT et GOUTAL de ferrochromes, l'un pauvre en chrome, l'autre riche (4).

Le ferrochrome, pauvre en chrome, contenait 2,35 p. 100 de chrome et 2 p. 100 de carbone ; attaqué à froid par l'acide chlorhydrique à 7 p. 100, il a fourni un carbure complexe de formule  $C^5Fe^9Cr^3$  (Cr = 21,7 p. 100).

Ce même carbure a été isolé d'un échantillon de ferromanganèse à 18 p. 100 de manganèse et seulement 0,97 de chrome. Le carbure complexe contenait presque tout le chrome, de sorte que l'on peut en déduire que tout le chrome de l'échantillon se trouvait à l'état de carbure de chrome uni au carbure de fer.

Le ferrochrome riche contenait près de 50 p. 100 de chrome et 10 p. 100 de carbone ; soumis à l'action de l'acide chlorhydrique pur pendant deux jours à 60°, il a laissé un résidu insoluble que l'on a purifié au moyen d'une liqueur lourde de borotungstate de sodium et de cadmiun, puis par attaque au bisulfate de potassium. Le carbure répond à la formule  $C^7Fe^3Cr^9$  (Cr = 65 p. 100), laquelle s'éloigne peu de  $3(C^2FeCr^3)$ .

Il est à remarquer que les formules de deux carbures peuvent s'écrire :



c'est-à-dire qu'elles contiennent les rapports 3 : 1 et 1 : 3 des deux carbures de fer et de chrome obtenus au four électrique.



### Carbure $C^7Fe^3Cr^6$ .

Aiguilles cassantes, couleur de nickel.  
Raye le verre, non le cristal de roche.  
Non magnétique.

$D_{19} = 7,22$

Ce carbure dont on peut décomposer la formule en  $3CFe^3, 2C^2Cr^3$ , a été préparé par M. WILLIAMS en fondant au four électrique pendant cinq minutes sous 900 ampères et 45 volts un mélange d'oxyde ferrique (200 grammes), d'oxyde chromique (200 grammes) et de coke de pétrole (70 grammes). On obtient un culot d'aspect cristallin, semblable aux ferrochromes industriels; on le traite par l'eau régale au bain-marie pendant deux ou trois heures; il se désagrège peu à peu et des cristaux s'en détachent; au moyen du bromoforme, on sépare ces cristaux du graphite qui les souille (6).

Le carbure a pour formule brute  $C^7Fe^3Cr^6$ ; il est en aiguilles très cassantes, d'aspect métallique, ayant la couleur du nickel. Au microscope, on constate que ces aiguilles sont formées par l'agglomération d'aiguilles prismatiques plus fines.

L'eau ne le décompose pas; en vapeur à  $500^\circ$ , elle le détruit. Les hydracides gazeux ou dissous ne l'attaquent que lentement.

Voir p. 166 les autres réactions.

### Carbure de fer et de Molybdène $C^2Fe^3Mo^2$ .

Poudre cristalline, gris de fer  
Non magnétique

$D_{18} = 7,47$ .

Ce carbure est comme le précédent constitué par l'union de deux carbures, de fer et de molybdène:  $C^2Fe^3Mo^2 = CFe^3.CMo^2$ . Il a été préparé par M. WILLIAMS (6), en chauffant au four électrique pendant cinq minutes avec un courant de 900 ampères et 45 volts un mélange de bioxyde de molybdène (130 grammes), de fer (300 grammes) et de coke de pétrole (50 grammes). On traite le culot par de l'acide chlorhydrique chaud jusqu'à désagrégation complète et continuée pendant cinq à six heures. Le résidu est composé de deux fractions

dont l'une attirable par l'aimant ; la fraction non attirable est un mélange de carbure double et de graphite dont on sépare le dernier par le bromoforme.

Il reste une poudre gris de fer qui, au microscope, apparaît formée de petits cristaux arborescents rappelant l'aspect de cristaux d'antimoine.

Ce carbure est inattaqué par l'eau et la plupart des acides dissous ; son meilleur dissolvant est l'acide azotique étendu.

Voyez p. 166 les autres réactions.

#### Carbure de fer et de tungstène $C^3Fe^6W^3$ .

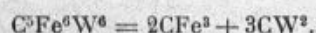
Prismes brillants, couleur de pyrite.

Raye le verre, non le quartz

Magnétique

$D_{18} = 13,4$ .

Ce carbure a une formule qu'on peut aussi considérer comme résultant de la combinaison de deux constituants qui sont des carbures définis :



Il a été préparé par M. WILLIAMS (5), comme le carbure précédent, au four électrique, en réduisant pendant 5-6 minutes avec un courant de 900 ampères et 45 volts un mélange d'anhydride tungstique (150 gr.) et de charbon (80 gr.) en présence de fer (250 gr.). On désagrège le culot par des attaques à l'acide chlorhydrique concentré et chaud pour enlever le fer libre ou carburé. Du résidu, on enlève par l'aimant des cristaux magnétiques qu'on purifie par de nouvelles attaques à l'acide chlorhydrique ou à l'eau régale. Le produit qui reste constitue le carbure double.

C'est une poudre cristalline en prismes très brillants, ayant l'éclat et la coloration de la pyrite, oxydable à l'air humide.

On a vu page 119, que cette préparation donne naissance aussi au carbure CW dont la séparation est basée sur son absence de magnétisme.



### Carbure de chrome et de tungstène $C^7Cr^9W^2$ .

Cristaux gris, d'aspect métallique.  
Raye le quartz, la topaze et le rubis.  
Non magnétique.

$D_{220} = 8,41$ .

Ce carbure est aussi le résultat de l'association de deux carbures isolés auparavant :  $C^7Cr^9W^2 = 3C^2Cr^3, CW^2$ . Il a été préparé par MM. MOISSAN et KOUZNETZOW (7) :

1° En soumettant à l'action successive de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque la masse, pulvérisée, obtenue au four électrique en chauffant par un courant de 400 ampères et 75 volts pendant 5 minutes un mélange d'oxyde de chrome (100 gr.) d'anhydride tungstique (45 gr.) et de charbon de sucre (30 gr.).

2° En attaquant par l'acide nitrique un alliage de cuivre fait en fondant ensemble au four électrique du tungstène (7 gr. 5), du chrome (10 gr.), du charbon (0 gr. 2) dans un excès de cuivre (150 gr.).

Le carbure double de chrome et de tungstène se présente en grains cristallins, gris métallique, très durs, rayant le quartz, la topaze et le rubis.

Il résiste à l'eau et aux acides dissous. Le gaz chlorhydrique l'attaque en donnant des chlorures, du méthane et de l'hydrogène, mais la plupart des réactifs le laissent inaltéré.

Voyez p. 166 les autres réactions.

### Carbures triples.

M. J. DE BENNEVILLE a étudié les alliages contenant trois éléments susceptibles de former des carbures résistants et il en isolé des carbures complexes ayant une composition suffisamment différente de l'alliage primitif pour qu'on puisse les considérer comme existant dans ces alliages sous forme de cristaux disséminés dans la masse au même titre que le carbure de fer dans l'acier recuit (3).

Il préparait ses alliages en incorporant à 50 grammes de fonte, du chrome et du tungstène ou du molybdène et fondait le tout au

rouge blanc. Il en isolait les portions résistantes par l'acide nitrique dilué, puis par l'acide fluorhydrique qui enlevait la silice.

Voici deux exemples montrant que le chrome s'accumule beaucoup :

L'alliage  $\text{Fe}^{65}\text{Cr}^{23}\text{Mo}^4$  + carbone a donné un résidu de composition  $\text{Fe}^7(\text{CrMo})^8\text{C}^4$  contenant d'ailleurs beaucoup plus de chrome que de molybdène (I).

L'alliage  $\text{Fe}^{62}\text{Cr}^{10}\text{W}$  + carbone a donné un résidu enrichi en tungstène et en chrome, de composition  $\text{Fe}^7(\text{CrW})^6\text{C}^4$  (II).

I		II	
Fe	0,4640	Fe	0,4723
Cr	0,4623	Cr	0,3682
Mo	0,0204	W	0,4007
C	0,0553	C	0,0599

Le carbure  $\text{C}^4\text{Fe}^7(\text{CrMo})^8$  a pour densité 7,473; le carbure  $\text{C}^4\text{Fe}^7(\text{CrW})^6$ , la densité 12,80.

Au microscope, ils sont nettement cristallisés en prismes hexagonaux bien développés, plus ou moins corrodés par l'acide nitrique employé comme dissolvant.

Le carbure triple de fer, de chrome et de molybdène est de couleur bleu gris acier foncé; les cristaux ont de 0 mm. 8 à 1 mm. 2 de long sur 0 mm. 3 de large.

Le carbure triple de fer, de chrome et de tungstène a un brillant métallique jaune franc; ses cristaux sont en prismes un peu plus étroits que les précédents.

L'eau ne les attaque pas; chargée d'iode ou de brome, elle les décompose lentement surtout à chaud. Leur analyse se fait le mieux en les attaquant par les alcalis fondus additionnés de salpêtre.

Voyez p. 166 les autres réactions.



*Réactions des carbures complexes.*

	$C^7Fe^6Cr^6$	$C^2Fe^6Mo^2$	$C^7Cr^6W^2$	$C^4Fe^7(Cr Mo)_6$ et $C^4Fe^7CrW^6$
Cl.....	R., attaque.	A ch., att.	Att.	R., att.
Br.....	R., att. lente.	A ch., att.	Att.	R., att.
I.....	R., att. lente.	A ch., att.	Rien.	R., att.
O.....	500°, attaq.	"	Att. superf.	"
S.....	"	"	Rien.	"
Hydrac. gaz...	Att. lente.	Att. à ch.	A ch., att.	"
Hyd. dissous...	Att. lente.	Att. à ch.	Rien.	Rien.
SO <sup>4</sup> H.....	"	"	Rien.	Att. lent.
AzO <sup>3</sup> H.....	Rien.	Att. facile.	Rien.	Att. tr. lég.
Eau régale....	Rien.	"	Rien.	"
HF + AzO <sup>3</sup> H..	"	"	Rien.	"
KOH fondue...	"	"	Attaq. lent.	Att. fac.
Oxydants fondus....	"	"	Att. rap.	Att. fac.

1. 1894. ARNOLD et READ, *Chem. soc.*, **65**, 788.
2. 1894. H. BEHRENS et VAN LINGE, *Zeit. f. analyt. Chem.*, **33**, 513.
3. 1895. J. DE BENNEVILLE, *Journ. of the americ. chem. soc.*, **17**, 791.
4. 1898. CARNOT et GOUTAL, *C. R.*, **126**, 4240.
5. 1898. P. WILLIAMS, *C. R.*, **127**, 410.
6. 1898. P. WILLIAMS, *C. R.*, **127**, 483.
7. 1903. MOISSAN et KOUZNETZOW, *C. R.*, **137**, 292.

**Carbures à deux métalloïdes.**

On en connaît quatre cristallisés : les borocarbures de glucinium et d'aluminium, l'oxycarbure de cérium et le silicicarbure de fer. Enfin le platine donne un sulfocarbure amorphe.

**Borocarbure de glucinium  $C^4B^6Gl^6$ .**

Cristaux brillants d'aspect métallique D = envir. 2,4.

Ce carbure obtenu par M. LEBEAU, est formé par l'union du borure de carbone et du carbure de glucinium :  $CB^6$ ,  $(Cgl^2)^3$ . Il s'obtient en chauffant au four électrique pendant six à sept minutes, avec un courant de 950 ampères et 45 volts, un mélange de 75 parties de glucinium et de 45 parties de bore placé dans une nacelle de charbon.

Il brûle partiellement dans l'oxygène vers 700°, en se recouvrant d'une couche d'anhydride borique qui arrête l'action. Le chlore et le brome l'attaquent avec incandescence à 450° ; l'iode est sans action à la température de ramollissement du verre, mais il réagit nettement si on opère dans la porcelaine. Les acides minéraux, surtout l'acide azotique, le dissolvent rapidement.

1898. P. LEBEAU, *C., R.*, **126**, 1347.

#### **Borocarbure d'aluminium $C^2B^{10}Al^3$ .**

Cristaux de couleur variable.

Raye le corindon, polit le diamant

D = 2,68

Ce corps constitue les cristaux jaunes que l'on obtient quand on réduit l'anhydride borique par l'aluminium dans un creuset de charbon des cornues, et que l'on traite la masse successivement par la soude, l'acide chlorhydrique, l'acide azotique froid et l'acide fluorhydrique destinés à enlever l'aluminium, l'alumine et l'anhydride borique, ainsi que le fer et le silicium provenant des creusets.

Ce corps accompagné de  $B^2Al$ , de  $B^{12}Al$  et de  $B^3C$ , cristallise en magnifiques octaèdres quadratiques. WOEHLER et SAINTE-CLAIRE-DEVILLE l'avaient considéré comme du bore adamantin cristallisé. Mais HAMPE en a établi la formule véritable.

Ce sont des cristaux très brillants, très durs ; on peut les chauffer jusqu'à la température de fusion de l'iridium sans qu'ils s'altèrent.

L'acide nitrique bouillant les dissout.

Il ne brûle dans l'oxygène que très difficilement et superficiellement. Le chlore l'attaque au rouge avec incandescence. Il n'attaque pas les acides. Les alcalis fondus le détruisent.

1867. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE et WOEHLER., *C. R.*, **64**, 19.

1876. HAMPE, *Ann. Chem.*, **183**, 75.

#### **Silicicarbure de fer $CSi^2Fe^6$ .**

Corps cristallin

D = 6,6.

Cette combinaison a été obtenue par M. COLSON, en chauffant long-





## CHAPITRE X

### CARBURES MAL DÉFINIS OU NON ENCORE ISOLÉS

#### Fontes de Ni, Co, Nb, Ta.

M. MOISSAN a préparé au four électrique des fontes de nickel et de cobalt (2) ainsi que de niobium et de tantale (3). La fonte de nickel contenait jusqu'à 13,5 p. 100 de carbone ; les fontes de niobium et de tantale, 3 et 2,5 p. 100.

Les carbures correspondant à ces fontes n'ont pas été décrits.

L. PEBAL a montré en 1885, que le carbone peut se fixer sur le nickel comme sur le fer, c'est-à-dire s'interposer dans ce métal, sous forme de graphite ou bien se combiner avec lui (1). En chauffant au rouge blanc pendant deux heures un mélange d'oxyde de nickel et de charbon de sucre, il a obtenu des régules contenant à la fois du carbone combiné et du carbone libre en dose respectives variables avec le mode de refroidissement. Cent parties de nickel fondu contenaient :

	Après refroid. lent	Après refroid. rapide
Carbone graphite.....	0,98	0,78
Carbone combiné.....	0,28	0,61

Le carbone total est, on le voit, assez faible. Si on attaque ces



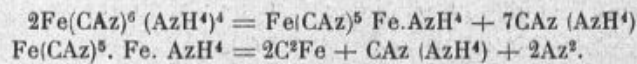
fontes de nickel par des acides, le carbone combiné disparaît dans l'hydrogène sous forme d'hydrocarbures.

1. 1886. L. PEBAL, *Ann. Chem.*, **233**, 460.
2. 1893. MOISSAN, *C. R.*, **116**, 349 [1894, *Bull.* (3), **11**, 13].
3. 1901. MOISSAN, *C. R.*, **133**, 20 [1902, *Bull.* (3), **27**, 429].

### Carbures de fer des Ferrocyanures.

**Carbure C<sup>2</sup>Fe.** — Suivant BERZÉLIUS (1), la distillation du ferrocyanure d'ammonium donne du cyanure d'ammonium et du cyanure de fer ; ce cyanure se décompose ensuite et donne du gaz azote en laissant pour résidu un carbure de fer composé de 2 atomes de carbone et de 1 atome de fer. Il se produit une incandescence lorsqu'on atteint le rouge, bien qu'on soit dans une atmosphère d'azote.

MM. A. ETARD et G. BÉMONT (4) ont étudié cette réaction et constaté qu'elle peut se produire en deux temps : 1<sup>o</sup> production de cyanure complexe stable à 440° ; 2<sup>o</sup> production du carbure de fer par une calcination plus avancée :



J'ai refait cette expérience et constaté à plusieurs reprises que l'incandescence accompagne un dégagement tumultueux de gaz azote. Le résidu retient énergiquement un peu d'azote, comme on peut s'en assurer en le chauffant dans l'hydrogène ; il se dégage pendant longtemps de l'ammoniaque et l'on a finalement à peu près C<sup>2</sup>Fe.

Les autres ferrocyanures, d'après BERZÉLIUS (2), donneraient par calcination en vase clos ce même carbure de fer et, soit un cyanure, soit un carbure correspondant à l'autre métal, suivant la stabilité propre au cyanure qui entre dans la constitution du sel. Ainsi les ferrocyanures de potassium et de baryum laisseraient un mélange de carbure de fer et de cyanure de potassium ou de cyanure de baryum ; les ferrocyanures de cuivre, de plomb, de cobalt lais-

seraient par perte de tout leur azote des carbures de fer et de l'autre métal. Exemple :

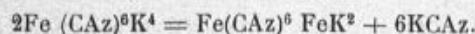


Aucune expérience n'a été faite pour prouver qu'il se faisait bien des carbures de plomb, de cuivre ou de cobalt, ce qui laisse ces résultats bien douteux dans leur interprétation.

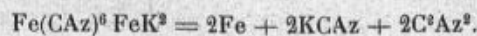
Le bleu de Prusse laisserait un sesqui-carbure  $\text{C}^2\text{Fe}^2$ .

Le cas de la calcination du ferrocyanure de potassium, a été l'objet de recherches de TERREIL (3), mais cet auteur ne paraît pas avoir opéré en vase clos puisque son résidu après lavages contenait 10,50 p. 100 d'oxygène. Pour lui, le résidu était formé de fer libre, d'oxyde magnétique, de carbone combiné à du fer, de carbone libre, d'un peu de cyanure de potassium. Cela me paraît exact avec cette restriction qu'il est facile d'opérer en vase clos et d'empêcher l'adjonction d'oxygène ; on a ainsi une masse noire dont la composition approche beaucoup  $\text{C}^2\text{Fe}$  ; elle contient toujours quelques centièmes d'azote qu'on peut lui enlever en partie par un courant d'hydrogène à chaud. L'acide chlorhydrique en dégage notablement moins d'hydrogène que n'en donnerait le fer qui y est contenu : cet hydrogène contient des hydrocarbures. Le fer n'est pas enlevé complètement par l'acide azotique fumant, ni par l'acide chlorhydrique à chaud ; le charbon qui reste en contient toujours beaucoup. Sans donner la constitution exacte de ces charbons ferrugineux, on peut cependant dire qu'ils ne constituent pas un carbure défini  $\text{C}^2\text{Fe}$ , comme le pensait BERZÉLIUS.

Suivant MM. ETARD et BÉMONT (5), le ferrocyanure de potassium chauffé dans le vide jusqu'à fusion pâteuse se décompose suivant l'équation :



Le sel ferrosopotassique se décompose, à son tour, au rouge en cyanure de potassium, cyanogène et fer tout à fait pur :





Ce résultat éloigne toute idée de carbure.

J'ai constaté que si l'on opère, comme le faisait BERZÉLIUS, par calcination, on constate un dégagement d'azote qui devient extrêmement rapide à un moment donné. La potasse ne produit aucune contraction du gaz, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de cyanogène.

1. 1820. BERZÉLIUS. *Ann. chim. et phys.*, t. **14**, 190.
2. 1820. *Ibid.*, t. **15**, 243.
3. 1876. TERREIL, *C. R.*, t. **82**, 433.
4. 1884. A. ETARD et G. BÉMONT, *C. R.*, t. **99**, 972.
5. 1885. *Ibid.*, *C. R.*, t. **100**, 108.

### Carbures d'argent.

Outre le véritable carbure ou acétylure d'argent, il a été décrit les composés suivants :

1° Un carbure ayant soi-disant la formule  $C\text{Ag}^4$ . C'est ainsi, du moins, que l'on a interprété une expérience où GAY-LUSSAC, ayant chauffé de l'argent avec du noir de fumée, trouva que le métal avait augmenté de 3 centièmes de son poids. Mais GAY-LUSSAC ne donna pas de formule ;

2° Un carbure de formule  $C^2\text{Ag}^2$  obtenu par BERZÉLIUS en évaporant à chaud, une solution de pyruvate d'argent puis faisant bouillir quand cette solution est devenue jaune. Ce serait une poudre métallique grise à laquelle la trituration donne de l'éclat. En distillant du tartrate d'argent, BERZÉLIUS a eu un résidu contenant moins de carbone, et qu'il considérait aussi comme un carbure d'argent ;

3° Un carbure  $C^2\text{Ag}^2$  obtenu par V. REGNAULT en chauffant à 150° le maléate d'argent ;

4° Un carbure  $C\text{Ag}^2$  qui s'obtiendrait, suivant Ch. GERHARDT et A. CAHOURS, lorsqu'on calcine à l'air le cuminate d'argent. Il reste une masse jaune de couleur mate d'où l'acide azotique étendu laisse séparer le charbon ;

5° Un carbure indéterminé cité par REDTENBACHER et LIEBIG et obtenu en calcinant le cyanure d'argent (?). Le benzoate donnerait

ce même argent carburé. Le charbon s'y décèle en attaquant l'argent par l'acide azotique étendu.

BERZÉLIUS, REGNAULT, GERHARDT et CAHOURS ont publié des analyses, mais n'ont pas donné de preuves sérieuses de la combinaison du charbon et de l'argent dans leurs carbures.

1. 1835. GAY-LUSSAC, *Ann. chim. et phys.* (2), **58**, 218.
2. 1835. G. BERZÉLIUS, *Ann. der Phys. und Chem.*, **36**, 1.
3. 1836. V. REGNAULT, *Ann. chim. et phys.* (2), **62**, 208.
- 4, 1841. CH. GERHARDT et A. CAHOURS, *Ann. chim. et phys.* (3), **1**, 60.
5. 1841. J. REDTENBACHER et J. LIEBIG, *Ann. Chem. und Pharm.*, **38**, 129.

#### Carbure d'iridium C<sup>1</sup>Ir (?).

BERZÉLIUS signale dans son *Traité de chimie* (2<sup>e</sup> édition, 1846, t. II, p. 425) un carbure à 80 p. 100 d'iridium et 20 p. 100 de carbone qui s'obtiendrait en chauffant de l'iridium compact dans la flamme d'une lampe à alcool de manière à ce qu'il soit entouré par elle de toutes parts. Il se produit une masse noire sans éclat, facilement combustible en laissant  $\frac{4}{5}$  d'iridium métallique. Les oxydes d'iridium chauffés dans des vapeurs d'éther seraient réduits en carbure avec production de lumière.

#### Carbure de platine C<sup>3</sup>Pt (?).

Ce corps aurait été obtenu par ZEISE en exposant l'acéchlorplatine  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}$  à l'action progressive de la chaleur, au bain d'huile, puis au bain de sable jusqu'au rouge. Il distille du gaz chlorhydrique, un carbure d'hydrogène et une matière huileuse partiellement soluble dans l'eau. Il reste un résidu noir que l'auteur considéra comme un carbure de platine et dont on avait cherché vainement la préparation antérieurement (1).

L'acéchlorplatine fournit 60,4 p. 100 de son poids en cette matière.



C'est une masse noire exempte de particules métalliques, assez difficilement combustible, à laquelle l'eau régale enlève presque complètement son platine.

SCHUTZENBERGER a aussi signalé un carbure de platine ayant la même formule  $C^2Pt$ ; il l'obtenait en dirigeant du cyanogène sur du platine fortement chauffé; il y avait fixation de carbone et dégagement d'azote. Ce carbure a, d'ailleurs, été simplement l'objet d'une communication verbale à la Société Chimique de Paris (2); et l'auteur n'est plus revenu sur la question.

(1) 1840. ZEISE, *J. f. prakt. Chem.* (1), **20**, 210 [1839, *Ann. phys. et chim.*, **72**, 132. *Ann. der Chem. und Pharm.*, **33**, 29.]

(2) 1881. SCHUTZENBERGER, *Bull.* (2) **35**, 355.

## ABRÉVIATIONS

### UTILISÉES DANS LA BIBLIOGRAPHIE

Les chiffres gras indiquent les tomes; les chiffres ordinaires, les pages; les chiffres entre parenthèses, éventuellement les séries.

*C. R.* — Comptes rendus hebdomadaires de l'Académie des Sciences de Paris.

*Bull.* — Bulletin de la Société chimique de Paris.

*Ann. chim. et phys.* — Annales de chimie et de physique (Paris).

*D. chem. G.* — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.

*Zeitschr. f. anorg. Chem.* — Zeitschrift für anorganische Chemie.

*J. f. prakt. Ckem.* — Journal für praktische Chemie.

*Ann. Chem. und Pharm.* — Annalen der Chemie und Pharmacie (devenu Liebig's Annalen der Chemie).

*Ann. Chem.* — Liebig's Annalen der Chemie.

*Zeit. f. analyt. Chem.* — Zeitschrift für analytische Chemie.

*Ann. der Phys. und. Chem.* — Annalen der Physik und Chemie (aussi *Poggendorj's, Widmann' Annalen*).

*Jahresb. v. Chem.* — Jahresberichte von Chemie.

*Proceed. of the chem. Soc.* — Proceedings of the chemical Society (London).

*Chem. Soc. ou Journ. Chem. Soc.* — Journal of the chemical Society (London).

*Chem. News.* — Chemical News.

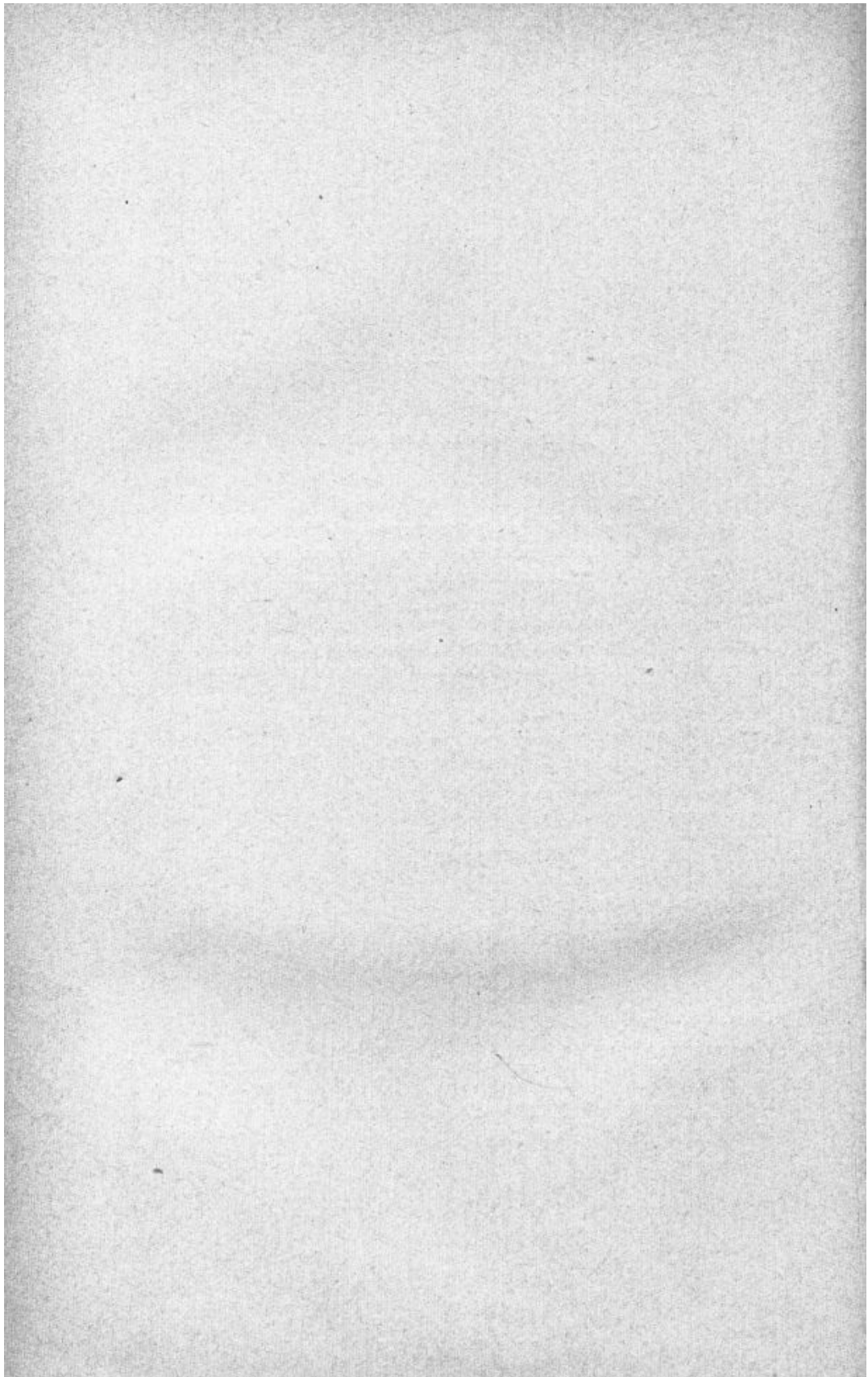
*Am. chem. J.* — American chemical Journal.

*Journ. am. chem. Society.* — Journal of the American chemical Society.

*Boll. chim. Farm.* — Bollettino chimico farmaceutico.

Les autres périodiques, Jahresbericht, Handbuch, dictionnaires, etc., sont indiqués par leur titre entier.





## TABLE DES MATIÈRES

---

	Pages
INTRODUCTION . . . . .	1
Définition ; nomenclature . . . . .	1
Liste des carbures . . . . .	3
CHAPITRE PREMIER. — Généralités sur les carbures métalliques . . . . .	7
Historique . . . . .	7
Formations des carbures . . . . .	10
Propriétés physiques, aspect, dureté, densité, magnétisme . . . . .	21
Propriétés chimiques . . . . .	24
Chaleurs de formation . . . . .	24
Action de la chaleur . . . . .	25
Action des éléments . . . . .	25
Action des acides . . . . .	26
Action des oxydants . . . . .	27
Action de l'eau . . . . .	27
Action des hydracides étendus . . . . .	28
Classification . . . . .	29
Relations thermochimiques . . . . .	31
Pétroles et gaz naturels . . . . .	35
CHAPITRE II. — Carbures alcalins . . . . .	38
Carbure de lithium . . . . .	39
— de sodium . . . . .	40
— de potassium . . . . .	44
— de rubidium . . . . .	46
— de césium . . . . .	46
Réactions des carbures alcalins . . . . .	47
CHAPITRE III. — Carbures alcalino-terreux et carbure de magnésium . . . . .	49
Carbure de calcium . . . . .	50
— de calcium industriel . . . . .	56
— de strontium . . . . .	62
— de baryum . . . . .	62



Réactions de carbures alcalino-terreux . . . . .	65
Carbure de magnésium . . . . .	65
CHAPITRE IV. — Carbures des métaux des terres rares . . . . .	67
Action de l'eau (tableau). . . . .	68
Carbure d'yttrium . . . . .	69
— de lanthane . . . . .	69
— de cérium . . . . .	71
— de néodyme . . . . .	73
— de praséodyme . . . . .	74
— de samarium . . . . .	74
— de thorium . . . . .	75
Réactions des carbures des métaux des terres rares . . . . .	77
CHAPITRE V. — Carbures à aspect de métaux attaquables par l'eau ou bien par les acides dilués . . . . .	78
Carbure d'uranium . . . . .	79
— de manganèse . . . . .	80
Carbure de fer ; historique . . . . .	82
Préparation . . . . .	90
Propriétés . . . . .	96
Action des acides sur les fontes blanches . . . . .	99
Séparation du carbone des fers carburés sous d'autres formes que celles d'hydrocarbure ou de carbure de fer . . . . .	103
Carbures de chrome . . . . .	107
Réaction des carbures du groupe du fer . . . . .	108
CHAPITRE VI. — Carbure de glucinium . . . . .	109
Carbure d'aluminium . . . . .	110
Réactions de $CGl^2$ et $C^2Al^3$ . . . . .	114
CHAPITRE VII. — Carbures inattaquables par l'eau et l'acide chlorhydrique . . . . .	115
Carbure de titane . . . . .	115
— de zirconium . . . . .	116 et 117
— de vanadium . . . . .	117
— de molybdène . . . . .	118
— de tungstène . . . . .	119
Réactions des carbures ci-dessus . . . . .	120
CHAPITRE VIII. — Carbures des métaux monétaires et carbures de mercure ; généralités . . . . .	121
Carbure cuivreux . . . . .	123
Sels de cuprosacétyle . . . . .	128
Carbure cuivrique . . . . .	131
— d'argent . . . . .	134
Propriétés du carbure d'argent . . . . .	137
Sels d'argentacétyle . . . . .	142
Carbure d'or . . . . .	153
— mercurieux . . . . .	154
— mercurique . . . . .	155
Sels de mercuracétyle . . . . .	157
CHAPITRE IX. — Carbures complexes . . . . .	159
Carbures de fer et de manganèse . . . . .	160

Carbures de fer et de chrome . . . . .	160 et	162
— — molybdène . . . . .		162
— — tungstène . . . . .		163
Carbure de chrome et de tungstène . . . . .		164
Carbures triples . . . . .		164
Réactions des carbures complexes . . . . .		166
Borocarbure de glucinium . . . . .		166
Borocarbure d'aluminium . . . . .		167
Sillicicarbure de fer . . . . .		167
Sulfocarbure de platine . . . . .		168
CHAPITRE X. — Carbures mal définis ou non encore isolés . . . . .		169
Fontes de Ni, Co, Nb, Ta . . . . .		169
Carbures de fer des ferrocyanures . . . . .		170
— d'argent . . . . .		172
— d'iridium . . . . .		173
— de platine . . . . .		173
Abréviations de la bibliographie . . . . .		175
— des tableaux des réactions . . . . .		48





