

*Bibliothèque numérique*

medic@

**Lachartre, M.. - Contribution à l'étude  
des vanadates d'ammonium**

1923.

Cote : BIU Santé Pharmacie Prix Flon 1923-3

18  
Prix Fixe  
1923 (3)



CONTRIBUTION

à

1<sup>re</sup> ÉTUDE des VANADATES d'AMMONIUM.

—  
M. LACHARTRE.

Brix Flm 1923 (3)

C O N T R I B U T I O N

à

I<sup>1</sup> E T U D E des V A N A D A T E S d<sup>1</sup> A M M O N I U M.

par



M. L A C H A R T R E

Pharmacien de 1ère Classe

Ex-Interne des Hôpitaux

Ex-Moniteur de Travaux pratiques de

Chimie.

Travail exécuté au Laboratoire de  
Pharmacie Chimique de la Faculté de Pharmacie  
sous la direction  
de M. le Professeur P. LEBEAU.

(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

## INTRODUCTION

Le vanadium est un élément dont l'apparition dans l'histoire de la Chimie est relativement récente; il fut découvert en 1830 par Selström dans le fer de Taberg. Son étude et celle de ses composés ont donné lieu à de très nombreux travaux : Prandtl, dans sa Bibliographie du Vanadium cite en effet cinq cent six auteurs qui, de 1830 à 1906, se sont occupés de cet élément, et depuis cette dernière date on trouve encore plus de 350 mémoires consacrés à son étude.

Bien des points cependant demeurent encore obscurs dans la chimie du Vanadium et l'on y rencontre souvent des imprécisions, même pour celles de ses combinaisons qui sont les plus simples et les mieux connues.

Notre travail a pour objet d'apporter quelques faits nouveaux concernant un groupe de composés que l'on rencontre à la base même de l'étude du vanadium, et qui servent de point de départ à la préparation de presque tous ses dérivés : Ce sont les vanadates d'ammonium.

Voici le plan que nous avons suivi :

- 1°- Historique .
- 2°- Préparation du métavanadate d'ammonium pur - détermination de la solubilité et de la densité de ce sel; quelques précisions sur sa décomposition par la chaleur.
- 3°- Etude des vanadates acides d'ammonium. - Action des acides sur le métavanadate d'ammonium :
  - a - acides organiques, préparation du bivanadate et du trivanadate d'ammonium (1) état d'hydratation de ses composés .
  - b Acides minéraux. Obtention de combinaisons non définies d'acide vanadique et d'ammoniaque.

(1)

Pour alléger notre texte, nous supprimons le mot ammonium dans l'énoncé des divers vanadates que nous étudions. Les termes métavanadate, bivanadate, etc. signifient métavanadate d'ammonium, bivanadate d'ammonium, etc.

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Pharmacie chimique de la Faculté de pharmacie de Paris, sous la direction de Mr. le Professeur P. Lebeau. Nous le prions d'agréer ici l'hommage respectueux de notre sincère reconnaissance. Nous tenons aussi à remercier très cordialement M. le Professeur agrégé A. Damiens, de la grande bienveillance avec laquelle il nous a prodigué ses avis et ses encouragements. Nous exprimons également à M. Courtois toute notre gratitude pour les conseils amicaux et efficaces qu'il nous a souvent donnés au cours de notre travail.

## Ière PARTIE

## CHAPITRE I

HISTORIQUE

Nous donnons pour chaque catégorie de vanadate d'ammonium la liste chronologique des auteurs qui l'ont étudiée.

## I- Vanadate neutre ou métavanadate d'ammonium.

Berzelius (1), au cours d'un volumineux travail sur le vanadium, paru en 1831, consacre un chapitre aux vanadates d'ammoniaque. Il étudie surtout le sel neutre  $VO_3(NH_4)_2$ , dont il indique la formule, la préparation, quelques propriétés, et aussi la décomposition par la chaleur. Il remarque la réduction que subit le sel chauffé sous l'influence de l'ammoniac dégagé, avec formation d'un sous-oxyde, variable suivant les conditions d'expérience.

Vers la même époque, Prideaux (2) étudie également un échantillon de vanadate neutre qu'il avait reçu de Berzelius. Il le décrit comme étant peu soluble, se précipitant comme de la crème de tartre, et cristallisant aisément par refroidissement en lames rhomboédriques aiguës. Il observe des réactions obtenues en versant une solution de ce sel, dans un excès de diverses solutions métalliques, telles que du sulfate ferreux, du sulfate ferrique, du sulfate de cuivre, de l'azotate de cobalt, de l'acétate de plomb, etc.

En 1873, Böttger (3) indique une application pratique du vanadate neutre " dont 3 parties mélangées avec une partie d'acide pyrogallique et 3 parties de gomme arabique soigneusement pulvérisée et tamisée, font une encre excellente".

Quelques années plus tard, Guyard (4) en 1876, a propos de la préparation du bivanadate, signale une anomalie de la solubilité du métavanadate dans l'eau, qui passe, d'après lui, par un maximum à + 70°.

Wagner (5) en 1877, examine les réactions fournies par le vanadate neutre sur divers composés organiques, notam-

(1)

BERZELIUS, Bogg. Ann. 1831 p.1  
(2) PRIDEAUX, Expériences sur le vanadate d'ammoniaque,

Phil. Mag. 2. 10. 1831 p.209

Böttger

(3) BOISSIER Chem. Centr. 1873 - 514

(4) GUYARD Bull. Soc. Chim. 1876, T.25, p.351

(5) WAGNER Dingler's polytechnisches J. T.223 p. 111 1877

ment le tanin, le pyrogallol, la pyrocatechine, l'hématoxyline, avec lesquels se forment des colorations diverses, tandis qu'il est sans action sur le phénol, l'acide salicylique, la résorciné, l'hydroquinone, la caféine, l'éosine, la fluoresceine.

Un peu plus tard, en 1882, Witz et Osmond (6) indiquent la préparation industrielle du vanadate neutre à partir des scories enrichies.

C'est Ditte (7), en 1886, qui a le plus approfondi l'étude des vanadates d'ammonium en général. Il mentionne notamment la solubilité du métavanadate dans l'eau et sa décomposition par la chaleur.

En 1900, Bellier (8) signale l'emploi du métavanadate en solution sulfurique, comme réactif de l'huile de Sésame; la réaction se manifeste par l'apparition d'une teinte verte.

Quelques années après, en 1905, M. Matignon (9) étudie la décomposition par la chaleur du métavanadate, ainsi que la chaleur de formation de ce sel. Il montre que, calciné sans précautions spéciales, il subit une réduction due à l'ammoniac dégagé, mais cette réduction peut être évitée en opérant dans un moufle à atmosphère oxydante. Avant d'arriver à l'état de  $V_0$ , terme ultime de sa décomposition par la chaleur, le vanadate neutre fournit une série de produits intermédiaires, dont un a pu être isolé et caractérisé par l'auteur qui lui attribue la formule  $5 V^{2+} O_2 V^{3+} NH_4^+$ . Etudiant ensuite la chaleur de formation du métavanadate, il arrive à conclure que l'acide vanadique paraît comparable à l'acide sulfureux.

## III. VANADATES ACIDES

### Bivanadate et trivanadate d'ammonium

(1)

Berzélius mentionne l'existence et décrit très sommairement un bivanadate ammonique.

Le premier auteur qui a apporté des notions précises sur les vanadates acides d'ammonium, est von Hauer (10). Il signale en 1856, le bivanadate, qui se forme par action de l'acide acétique sur le métavanadate en solution aqueuse concentrée, et lui attribue la formule  $2 V^{2+} O_2 O + 6 H_2O$ . Il obtient ce dernier sel par simple cristallisation des eaux-mères du bivanadate.

(6)

Witz-Osmond C.R. T.93 p. 804, 1882  
(7) Ditte, C.R. T. 102, p.918, 1886

(8) Bellier, Bull. Soc. Chim. T.23, p.131 1900  
(9) Matignon, Chemiker Zeit. T. 29 p. 987, 1905

(10) Ditte, Akad. Ber. 109,

ment le tanin, le pyrogallol, la pyrocatechine, l'hématoxyline, avec lesquels se forment des colorations diverses, tandis qu'il est sans action sur le phénol, l'acide salicylique, la résorciné, l'hydroquinone, la caféine, l'éosine, la fluoresceine.

Un peu plus tard, en 1882, Witz et Osmond (6) indiquent la préparation industrielle du vanadate neutre à partir des scories enrichies.

C'est Ditte (7), en 1886, qui a le plus approfondi l'étude des vanadates d'ammonium en général. Il mentionne notamment la solubilité du métavanadate dans l'eau et sa décomposition par la chaleur.

En 1900, Bellier (8) signale l'emploi du métavanadate en solution sulfurique, comme réactif de l'huile de Sésame; la réaction se manifeste par l'apparition d'une teinte verte.

Quelques années après, en 1905, M. Matignon (9) étudie la décomposition par la chaleur du métavanadate, ainsi que la chaleur de formation de ce sel. Il montre que, calciné dans certaines conditions spéciales, il subit une réduction due à l'ammonium dans l'air. Mais cette réduction peut être évitée en opérant dans un atmosphère oxydante. Avant d'arriver à l'état de

ENFIN, en 1906, OHLY (10) indique un procédé de préparation du vanadate neutre à partir de la carnotite. C'est sous cette forme qu'il sépare le vanadium de l'uranium dans ses minéraux.

Enfin, en 1906, OHLY (11) étudie ensuite la réaction de l'acide vanadique par rapport comparables à l'acide sulfurique.

## II. VANADATES ACIDES

### Bivanadate et trivanadate d'ammonium

(1)

Berzélius mentionne l'existence et décrit très sommairement un bivanadate ammonique.

Le premier auteur qui a apporté des notions précises sur les vanadates acides d'ammonium, est von Hauer (10). Il signale en 1856, le bivanadate, qui se forme par action de l'acide acétique sur le métavanadate en solution aqueuse concentrée, et lui attribue la formule  $2 V^{2+} (NH_4)_2 O + 6 H^+$ . Il obtient ce dernier sel par simple cristallisation des eaux-mères du bivanadate.

(6)

Witz-Osmond C.R. T. 93 p. 804, 1882

(7) Ditte, C.R. T. 102, p. 918, 1886

(8) Bellier, Bull. Soc. Chim. T. 23, p. 131 1900

(9) Matignon, Chemiker Zeit. T. 29 p. 987, 1905

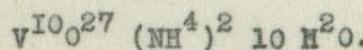
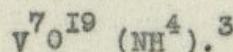
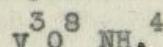
(10) Witz. Akad. Ber. 1906

-4-

En 1875, Norblad (11) prépare le trivanadate en chauffant au B.M. une solution de bivanadate. Il en indique la composition centésimale fournie par l'analyse, composition très voisine des chiffres théoriques.

Peu après, en 1876, Guyard (4) reprend l'étude du bivanadate qu'il obtient au moyen d'une solution de métavanadate acidifiée par l'acide acétique et concentrée soit à la température ordinaire, soit à une température plus élevée, mais en ne dépassant pas + 50°.

Rammelsberg (12), en 1883, prépare au moyen de l'action de l'acide acétique sur la solution de métavanadate, divers vanadates acides, de formules assez complexes, telles que par exemple :



D'après le mode d'obtention indiqué par cet auteur, ces produits ne semblent pas correspondre à des composés définis.

Enfin Ditte (7) décrit :

un sesquivanadate	$3 V_0^{2.05} 2 (NH_4^4)_2O$
un bivanadate	$2 V_0^{2.05}, (NH_4^4)_2O. + 3 H_2O$
un trivanadate jaune	$3 V_0^{2.05} (NH_4^4)_2O$
- - rouge	$3 V_0^{2.05} (NH_4^4)_2 5H_2O$

Les préparations de ces divers composés ne sont pas indiquées avec assez de précision pour qu'on puisse les obtenir avec certitude ; aussi avons-nous été amenés à reprendre l'étude des conditions de formation de ces corps, en cherchant à déterminer le plus exactement possible, le mode opératoire convenant à chacun d'eux.

En résumé, les combinaisons actuellement connues, d'anhydride vanadique et d'ammoniaque sont les suivantes :

1°- Vanadate neutre ou métavanadate

Il résulte de l'union d'une molécule de  $V_0^{2.05}$  avec deux molécules d'ammoniac et une molécule d'eau :

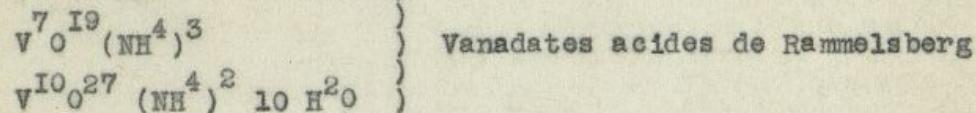
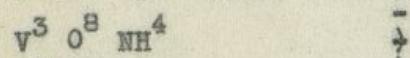
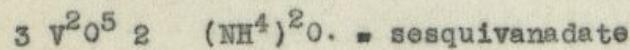
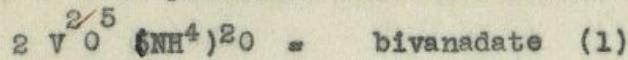
$V_0^{2.05} 2NH_3 H_2O$ . ou  $V_0^{2.05} (NH_4^4)_2O$ . ou  $VO_3NH_4^4$ . C'est le plus courant et le mieux connu des vanadates d'ammonium. Il est comparable, au point de vue de sa constitution au métaphosphate.

(11)

NORBLAD - Upsala Univers. Arrschrift. d'après Bull. Soc. Chim. T.23, p.64, 1875.

## 2°- Vanadates acides.

$V^{205}$  Ils résultent de l'union de plusieurs molécules de  $V^{205}$  avec plusieurs molécules d'ammoniaque :



(1)

(1) On l'appelle ainsi, parce qu'il renferme deux molécules de  $V^{205}$ ; on le trouve aussi désigné sous le nom de tétravana-

(2)

Ainsi désigné parce qu'il contient trois molécules de  $V^{2+}$  ;  
on l'appelle encore hexavanadate (6 molécules de V.)

(10)

von HAUER - Sitz. Akad. Wien T. 21 p.333, 1856  
" " T. 39 p.448, 1860

(12)

RAMMSEBERG- Ber. Berlin Akad. 3, 1883  
" Wied. Ann. 20. 928, 1884

(13)

OHLY - Mines and Minerals , d'après Osterr. Z. f. Berg. u.  
Hüttenwesen , 54 283  
34 518.

## CHAPITRE II

## PRÉPARATION DU METAVANADATE d'AMMONIUM PUR

Berzelius est le premier auteur qui indiqua une préparation du métavanadate. Il l'obtint en dissolvant du sel ammoniac en morceaux dans une solution d'un vanadate neutre potassique ou sodique, jusqu'à saturation, et, en achevant la précipitation par addition d'alcool.

D'après Witz et Osmond, la préparation industrielle du métavanadate se fait en partant des scories vanadifères enrichies, en précipitant le sel de sa solution ammoniacale par addition de chlorhydrate d'ammoniaque.

Gain indique aussi la précipitation par le chlorhydrate d'ammoniaque comme mode d'obtention du sel pur.

Enfin, d'après Ditte, "le métavanadate se produit toujours quand on met de l'acide vanadique en contact avec un excès d'ammoniaque".

On voit que cette préparation est très simple, mais elle ne peut donner un sel pur que si l'on part d'acide vanadique pur. Nous l'avons nous-mêmes utilisée dans ce cas particulier, en opérant de la façon suivante :

L'acide vanadique, préalablement imprégné d'un peu d'eau est saturé directement par une quantité d'ammoniaque supérieure de 5 % à celle indiquée par le calcul théorique. On laisse la combinaison s'effectuer, ce qui demande quelques minutes, puis on reprend la masse par l'eau bouillante légèrement ammoniacale, jusqu'à dissolution complète. La solution est concentrée au B.M. en y versant de temps en temps quelques gouttes d'ammoniaque, pour maintenir toujours une légère alcalinité qui empêche la liqueur de jaunir. Dès qu'une croûte cristalline commence à apparaître, on fait une cristallisation troublée en refroidissant la capsule dans laquelle on opère, et on laisse reposer au moins deux ou trois heures pour que la précipitation soit complète. Le sel recueilli est essoré à la pompe, lavé jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus alcaline, puis on le sèche dans le vide, en présence de soude, jusqu'à poids constant.

trompe

Mais nous disposions surtout d'un acide vanadique commercial impur qui renfermait 72 % d'acide vanadique, 12 % d'eau, du fer, du plomb et du tungstène. Par suite de la présence de ces métaux étrangers, nous avons dû modifier la technique précédemment décrite.

L'existence du plomb très fréquente dans les minérais vanadifères et celle du tungstène, doivent retenir l'attention. On risque en effet de retrouver ces métaux dans le vanadate, sous forme de tungstate d'ammonium et de vanadate double de plomb et d'ammonium.

Dans le cas particulier de la préparation du vanadate, il n'est pas indispensable de séparer préalablement les impuretés accompagnant l'acide vanadique, car la formation de ce sel est précisément un moyen d'isoler l'acide à l'état pur. C'est pourquoi nous avons pu préparer le métavanadate en opérant directement sur le produit commercial, à condition de prendre les précautions nécessaires pour éviter la présence du plomb et du tungstène dans le produit obtenu.

La séparation du tungstate d'ammonium qui se forme inévitablement quand on s'<sup>sature</sup> assure l'acide vanadique brut par l'ammoniaque se réalise très aisément grâce à la grande solubilité de ce sel dans l'eau. Aussi reste-t-il dans les eaux-mères qui laissent déposer le vanadate quand on le fait cristalliser pour la première fois. Il suffit de laver soigneusement ce produit de première cristallisation pour éliminer le tungstate d'ammonium dissous dans la solution mère qui l'imprègne. Celle-ci retient encore une petite quantité de vanadate qu'il est difficile d'obtenir pur, par concentration de la solution, car il se dépose en même temps du tungstate d'ammonium. Pour arriver à le purifier complètement, il faut au moins deux cristallisations successives, et la quantité de vanadate obtenue est si faible, que dans la pratique, il est plus avantageux de ne recueillir que le produit de première cristallisation.

La séparation du plomb est plus difficile à réaliser, et il s'en trouve toujours dans le vanadate si l'on ne prend pas de précautions particulières pour assurer son élimination. Voici deux moyens d'y arriver :

1°- Saturer l'acide vanadique par une quantité d'ammoniaque légèrement inférieure à la proportion théorique de façon à laisser un petit excès d'acide vanadique libre. Nous avons remarqué en effet, qu'un excès d'ammoniaque favorisait la dissolution du plomb probablement sous forme de vanadate double de plomb et d'ammonium. En employant un peu moins d'ammoniaque qu'il n'en faut pour saturer tout l'acide vanadique, tout le plomb reste dans le résidu insoluble, et la solution à ueuse de vanadate n'en renferme pas.

2°- Précipiter le vanadate en l'insolubilisant par le chlorhydrate d'ammoniaque.

Au lieu de précipiter le vanadate par refroidissement et cristallisation troublée, on utilise la propriété qu'il a d'être insoluble dans une solution de chlorhydrate d'ammoniaque. Le plomb

reste dissous dans la solution du sel ammonical, et le précipité de vanadate en est exempt. On ajoute donc, après avoir dissous ce dernier dans l'eau bouillante, du chlorhydrate d'ammoniaque en quantité telle qu'il se trouve bien au-dessous de la limite de solubilité dans l'eau; une proportion de 10 % donne de bons résultats. Il est indispensable de bien laver le vanadate précipité pour le débarrasser du chlorhydrate d'ammoniaque renfermé dans les eaux-mères. Le produit est alors essoré à la pompe, puis séché dans le vide, en présence de soude ou d'acide sulfurique, jusqu'à poids constant.

Il n'y a pas à craindre que le vanadate perde de l'ammoniac dans le vide sulfurique. Un essai pratiqué sur un gramme environ de vanadate, pur et porphyrisé, préalablement desséché dans le vide en présence de soude, montre qu'après 12 jours passés dans le vide sulfurique, le produit jaunit légèrement, mais s'en perte de poids appréciable.

Tel est le principe de la méthode que nous suivons pour préparer le métavanadate à partir de l'acide vanadique commercial. En voici maintenant le mode opératoire détaillé :

On commence par traiter l'acide brut par l'acide azotique afin d'être bien certain que tout le vanadium se trouve à l'état de  $V^{2+}$ . 100 Grammes du produit commercial placé dans une capsule de porcelaine, sont arrosés goutte à goutte avec de l'acide azotique pur, environ 25 cmc., jusqu'à ce que toute la masse en soit imprégnée et prenne une consistance de pâte ferme. On évapore au B.M. la majeure partie de l'acide azotique, et on en chasse les dernières traces en chauffant fortement au bain de sable. Le produit obtenu doit être homogène et de couleur rouge uniforme. S'il présente encore des parties brunes ou verdâtres, on pratique une deuxième oxydation analogue à la première. La poudre sèche ainsi obtenue est alors finement pulvérisée au mortier.

L'acide pulvérulent peroxydé est délayé avec un peu d'eau distillée pour en faire une bouillie liquide, homogène, que l'on verse dans une capsule de porcelaine. On ajoute peu à peu l'ammoniaque en proportions un peu inférieures à la quantité théorique, en agitant sans cesse. La combinaison s'effectue avec un notable dégagement de chaleur, et après quelques minutes de contact, elle est terminée. La masse à ce moment ne doit dégager aucune odeur d'ammoniac.

D'autre part, on porte deux litres d'eau à l'ébullition dans une grande capsule, on alcalinise légèrement par de l'ammoniaque, et on y fait tomber par petites portions la bouillie de vanadate qui s'y dissous peu à peu par agitation. On filtre sur un entonnoir à filtration chaude, on ajoute à la solution ainsi obtenue 10 % environ de chlorhydrate d'ammoniaque, et on laisse reposer environ 1 heure. La précipitation est alors complète. Le dépôt cristallin est essoré à la pompe, lavé à l'eau distillée jusqu'à élimination totale du chlorhydrate d'ammoniaque et séché dans le vide.

Le vanadate ainsi obtenu est alors porté à 300°, pour le

transformer en acide vanadique. L'opération se fait commodément dans un creuset que l'on chauffe dans un four électrique à résistance convenablement réglé. Quand tout dégagement d'ammoniac a cessé, le produit qui a subi une réduction partielle, est réoxydé par l'acide azotique, dans les conditions décrites à la page précédente et on prépare le vanadate, au moyen de l'acide ainsi purifié, en suivant la technique que nous venons d'exposer. On obtient après cette deuxième série d'opérations, un beau produit microcristallin, très blanc, que l'on conserve en flacons jaunes bouchant à l'émeri.

Nous analysons alors le produit ainsi préparé pour contrôler sa pureté.

La recherche du plomb est faite sur 2 gr. du vanadate dissous dans 20 cc. d'eau acidifiée par l'acide chlorhydrique. La liqueur tiédie est traitée par l'hydrogène sulfuré. Quand elle a pris une couleur nettement bleue, la réduction du vanadate à l'état de sel hypovanadique est complète. On la porte une minute à l'ébullition, on sépare le soufre aggloméré qui surnage le liquide et on traibe de nouveau par l'hydrogène sulfuré, pendant un quart d'heure environ. Aucune trace de précipité ne se forme, et nous concluons à l'absence du plomb. Dans les premiers échantillons de vanadate incomplètement purifié, que nous avions obtenus dans nos premiers essais, le traitement par l'hydrogène sulfuré, donnait un sulfure insoluble, présentant les caractères du plomb. La recherche du fer est celle du tungstène est faite suivant la méthode de Carnot (16). La liqueur traitée par l'hydrogène sulfuré ne donne aucun précipité par lesulfhydrate d'ammoniaque, qui précipiterait le fer. Le sulfure de vanadium précipité de sa solution exactement neutralisée par l'acide chlorhydrique, est complètement soluble dans l'eau régale, sans trace de résidu jaune d'acide tungstique.

#### ANALYSE QUANTITATIVE DU METAVANADATE

##### 1°- DOSAGE de $V_2O_5$ .

Parmi les nombreuses méthodes proposées pour le dosage de  $V_2O_5$ , nous en avons expérimenté trois, dont deux nous ont donné satisfaction : la méthode par calcination est pesée de  $V_2O_5$ . La méthode de réduction par  $S_9^2$  et reoxydation par  $MnO_4K$ , enfin, la précipitation à l'état de vanadate mercureux, que nous avons rejetée.

##### A - Dosage par calcination -

C'est à notre avis, le procédé de choix, surtout quand on opère sur un composé à l'état solide. Il est d'une grande exactitude, à condition que l'on prenne les précau-

tion de l'calcination.

tions nécessaires pour obtenir  $V^{205}$  pur.

En effet, comme l'ont observé Berzélius et Rose, quand on calcine le métavanadate dans un creuset, l'ammoniac dégagé réduit le métavanadate non encore décomposé, et il se forme ainsi une certaine quantité de produits de réduction qui viennent falsifier les résultats. M. Matignon, étudiant de près cette question, a même pu isoler et analyser un de ces composés intermédiaires de réduction, aussi recommande-t-il d'effectuer la calcination en élevant lentement la température et en opérant dans un moufle à atmosphère oxydante. Rose conseille d'effectuer la réoxydation par addition de nitrate d'ammoniaque.

Voici comment nous opérons le dosage par calcination : Nous employons toujours des creusets de quartz, si forme aussi évasée que possible. Le quartz présente le grand avantage que l'acide vanadique fondu n'y adhère pas fortement et peut en être aisément détaché comme nous l'indiquons plus loin. Avec la porcelaine l'adhérence est très forte, et on a beaucoup de difficultés pour nettoyer le creuset. La forme évasée se prête mieux au détachement du culot de  $V^{205}$  fondu qui reste après la calcination. Afin d'éviter toute possibilité de réduction, nous faisons un traitement par l'acide azotique avant la calcination. Le vanadate est décomposé en vanadate acide et nitrate d'ammonium. A la calcination, celui-ci agit comme oxydant et l'on obtient d'emblée de l'acide vanadique pur sans trace de produits de réduction.

La prise d'essai, pesée dans le creuset est humectée d'acide azotique goutte à goutte, puis on en met un léger excès, environ 1 cc. on évapore au B.M. jusqu'à ce que la poudre soit bien sèche, afin d'éviter toute projection quand on la chauffera, puis on calcine franchement dans la flamme bleue de Bunsen. Il se dégage des vapeurs blanches, puis des vapeurs nitreuses, enfin  $V^{205}$  fond en un liquide rouge foncé. On laisse alors refroidir quelques secondes à l'air libre, puis dans un dessicateur à acide sulfurique. Il importe de s'arrêter de chauffer aussitôt que la totalité de la masse est fondue, car on est alors très près du point de volatilisation de  $V^{205}$ . Nous avons constaté en continuant à chauffer une demi-minute après la fusion des pertes atteignant 1 %. C'est pourquoi on ne doit pas opérer sur des quantités trop considérables de matière ; une prise d'essai telle que les résidus de  $V^{205}$  pèsent de 0,50 à 0,60, nous paraît très suffisante.

Si la prise d'essai est plus forte, la fusion au Bunsen devient malaisée, certaines portions sont fondues bien avant d'autres, et subissent ainsi l'action de la chaleur pendant un temps suffisant pour qu'une volatilisation appréciable se produise.

Avec la technique indiquée ci-dessus, on trouve des chiffres très voisins du rendement théorique. Celui-ci étant de 77,77  $V^{205}$  pour cent de métavanadate, on trouve presque toujours des chiffres compris entre 77 et 77,5. Dans aucun cas, une moyenne de trois dosages effectués sur un même produit ne nous a donné un chiffre inférieur à 77.

Le dosage terminé, on nettoie très facilement le creuset (quand il est en quartz) en versant quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique sur le résidu de  $V^{205}$ , et en portant au B.M.

En deux ou trois minutes, l'acide cristallisé se détache en un bloc, sans qu'aucune parcelle reste adhérente aux parois.

### B - Dosage par volumétrie.

La méthode volumétrique consiste à réduire  $V^{205}$  à l'état de  $V^{204}$ , en faisant agir  $SO_2$ , à l'ébullition, sur la solution aqueuse de vanadate acidifiée par l'acide sulfurique. Puis on reoxyde  $V^{204}$  par  $MnO_4^-$ , après avoir chassé  $SO_2$  à l'ébullition, dans une atmosphère de  $CO_2$ .

C'est un procédé classique sur lequel nous n'insisterons pas. La réduction est continuée jusqu'à obtenir la teinte franchement bleue des sels hypovanadiques; elle se fait sans aucune difficulté, de même que le titrage par  $MnO_4^-$ .

L'élimination de  $SO_2$  qui doit être rigoureusement complète est souvent longue et difficile à réaliser. On devra toujours vérifier que le courant de  $CO_2$ , barbottant dans la solution n'entraîne plus aucune trace de  $SO_2$  qui agirait sur  $MnO_4^-$ . Pour cela on met deux gouttes de la solution N/10 de  $MnO_4^-$  qui sert au titrage, dans deux tubes à essai, on dilue avec 10 cc. d'eau, puis dans l'un des tubes on fait passer le courant gazeux sortant de la solution réduite, pendant quelques minutes. Les tubes sont alors examinés comparativement suivant leur axe et la moindre réduction se traduit par une différence de teinte très nette.

D'autre part, l'élimination de  $SO_2$  se fait d'autant mieux que le liquide est plus concentré. Aussi, quand l'ébullition a réduit la liqueur à un très petit volume doit-on ne rajouter d'eau que par très petites quantités souvent renouvelées et non pas en diluant, en une seule fois avec 50 ou 60 cc. d'eau. Ce détail peut paraître insignifiant mais il permet de faire gagner une demi heure sur un dosage.

Cette méthode donne des résultats satisfaisants, mais contrairement à ceux que l'on obtient avec le dosage par calcination, les chiffres sont plutôt un peu supérieurs à la théorie.

Voici à titre d'exemple une analyse de métavanadate, dont nous avons dosé l'acide vanadique, par les deux méthodes :

<u>Volumétrie</u>	<u>Volumétrie</u>	<u>Calcination</u>	<u>Théorie</u>
Dosage N° 1	{ 77,79	77,42	
" N° 2 $V^{205}$	% { 77,85	77,5	77,77
" N° 3	{ 77,89	77,59	

2° DOSAGE D'AMMONIAQUE

Nous faisons tous nos dosages d'ammoniac par le procédé Schloesing mais en employant un appareil décrit par MM. Meillère et de Saint-Rat (17) qui permet grâce à l'entraînement par la vapeur d'eau, de distiller tout l'ammoniac en dix minutes environ. L'indicateur choisi est l'alizarine sensibilisée suivant les indications de M. Mestrezat (18), réactif dont le virage est très net pour les solutions N/10.

Nous vérifions d'abord, au moyen d'expériences faites à blanc, que l'appareil ne cède aucune trace d'alcali au liquide distillé. Plusieurs dosages sont ensuite faits au moyen d'oxalates d'ammonium pur, et aussi avec du chlorure d'ammonium préparé suivant la méthode de M. Auger (19). Les erreurs observées sont toujours inférieures à 2 %.

Nous opérons alors sur deux échantillons de métavanadate, préparés suivant la méthode indiquée, qui contiennent sensiblement la quantité théorique d'ammoniac comme le montrent les résultats suivants :

	<u>N° 1</u>	<u>N° 2</u>	<u>Chiffre théorique</u>
N° 1	14,53	14,42	
N° 2	14,50	14,61	<u>14,52</u>
N° 3	14,41	14,49	

Afin de vérifier plus sûrement encore la pureté du vanadate obtenu, nous faisons cristalliser en deux fois un échantillon moyen de ce produit et analysons les deux dépôts recueillis :

20 gr. de vanadate sont dissous dans 400 cc. d'eau bouillante additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque, pour éviter toute décomposition. En laissant refroidir la solution aux environs de 30°, nous obtenons un premier précipité qui est lavé à l'eau distillée, essoré et séché. Son poids est de 15 gr. Les eaux-mères évaporées au B.M. et contenant encore un peu d'ammoniaque en excès, sont concentrées au volume de 50 cc. environ, puis refroidies. Elles déposent un second précipité qui est recueilli comme le premier. Il pèse 4 gr. Voici les résultats que donne l'analyse de ces deux précipités :

(17)

Meillère et de Saint Rat J.P.C. 1924. T.XXV. p.100

(18)

Mestrezat J.P.C. 1920, T.XXI. p.185

(19)

Auger, Bull. Soc. Chimie - 1918. - T.XXIII. p.467

	I- Sel de l'ère cristallisation		2. Sel des eaux-mères.	
	N.H. <sup>3</sup>	V <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	NH <sup>3</sup>	V <sup>2</sup> O <sup>5</sup>
Dosage N°1	14,45	77,50	14,40	77,44
" 2	14,45	77,41	14,36	77,10
" 3	14,50	77,32	14,35	77.

Ce tableau montre que les deux précipités ont bien la même composition, et que, par suite, le produit initial est bien homogène.

## CHAPITRE II

### I. DENSITE du METAVANADATE d'AMMONIUM

Nous n'avons trouvé aucune indication bibliographique concernant la densité du métavanadate.

La méthode employée pour cette détermination est celle de MM. Le Châtelier et Bogitch, modifiée par M. Damiens (20). Elle nous a paru particulièrement simple à appliquer et précise dans ses résultats.

Le principe de cette méthode est le suivant : On introduit un poids donné de matière dans un petit flacon surmonté d'un tube gradué, puis on y fait arriver, en opérant dans le vide au moyen d'un appareil spécial, du Tétrachlorure de carbone, jusqu'à un niveau voisin d'un repère connu de la graduation on amène alors le flacon et son contenu à la température de 15° et on apprécie le volume du liquide, non pas directement, mais par comparaison avec le repère qui correspond à un volume connu, déterminé à l'avance. La différence entre le volume du flacon, au niveau du repère, et celui du liquide mouillant la substance, indique le volume de cette substance. connaissant le poids de l'échantillon introduit dans le flacon on a le rapport  $\frac{P}{V}$ .

Nous avons fait avec cette méthode 6 déterminations qui ont donné les résultats suivants :

2,334  
2,320  
2,325  
2,331  
2,323  
2,327

soit en moyenne 2,326

(20) A. Damiens. - Ann. de Chimie. 1922. T. XVIII. P. 992

L'écart maximum entre la moyenne arithmétique et le chiffre le plus distant est 0,008.  
La densité du métavanadate est donc : 2,326 + 0,008

## II. SOLUBILITÉ du METAVANADATE d'AMMONIUM

Deux auteurs seulement donnent des indications concernant la solubilité du métavanadate :

Guyard (5) indique à propos de la préparation du bivanadate une anomalie très curieuse de la solubilité du métavanadate : " il est très difficile, dit-il, d'obtenir une solution saturée de métavanadate. C'est qu'en effet au-dessus et au-dessous d'une certaine température, 70° environ le métavanadate est fort peu soluble dans l'eau. Tant qu'il n'a pas été dissous, il arrivera un point où on pourra le dissoudre, mais si ce point atteint la température s'élève un peu, le métavanadate se reprécipite en abondance, et il est si complètement modifié, qu'il est devenu très peu soluble dans l'eau, même dans l'eau renouvelée."

Ditte, parlant du vanadate neutre, donne les indications suivantes " L'eau froide, n'en dissout que 10 gr. pr.1000, l'eau bouillante en retient 63 gr. mais le sel renfermé dans la solution chaude est décomposé en partie".

Les données relatives à la solubilité du métavanadate sont donc assez restreintes; la particularité indiquée par Guyard, qui signale un maximum de solubilité vers 70° semble intéressante à vérifier.

### A. Solubilité dans l'eau -

Le premier essai est fait à la température du laboratoire, qui a varié entre + 15 et + 20°. Un flacon de 750 cc. contenant 500 cc. d'eau distillée et 12 gr. de métavanadate est soumis à l'agitation mécanique. On ne peut pas employer une pipette filtrante, pour faire les prélèvements de solution, le liquide ainsi prélevé étant toujours légèrement louche. Nous laissons simplement la liqueur s'éclaircir par repos en notant la température.

Le dosage de  $V^{205}$  dans la solution est fait par calcination, en contrôlant fréquemment les résultats trouvés par la méthode volumétrique.

Un volume quelconque de solution est pesé dans un creuset de quartz taré, et évaporé au B.M.; le résidu sec déposé sur les parois est rassemblé au fond du creuset avec quelques gouttes d'acide azotique, et évaporé à nouveau, puis finalement calciné jusqu'à fusion de  $V^{205}$ . Pour le dosage volumétrique, le liquide prélevé est pesé directement dans la fiole en verre où s'opère la réduction par  $SO_2$ .

Le tableau suivant résume les résultats observés:

Tableau I.

## SOLUBILITE du METAVANADATE à + 15° + 20°

Température	Temps d'agitation en heures	Poids de solution en grammes	Poids de V <sup>2</sup> O <sup>5</sup> en grammes	Solubilité pr.1000 en grammes, expri- mée en métavanadate.
16°	5	70.11	0,2343	4,29
17	12	50.080	0,180	4,61
16	14	50.075	0,186	4,77
18	23	20.033	0,0883	5,67
15	30	20.088	0,0824	5,22
15	37	21.2295	0,0835	5,05
20	43	14.340	0,0934	8,36
15	49	16.338	0,067	5,26

On remarque dans ce tableau que le taux de solubilité à 20° paraît très élevé, et ce point représenté en pointillé sur la courbe s'écarte nettement de la ligne droite. En réalité, par suite du chauffage du laboratoire (cette opération était faite en hiver), la température a dépassé 20°, pendant les 6 Heures d'agitation, et la liqueur prélevée, était sans doute encore en état de sursaturation. Néanmoins, ce résultat est très intéressant, car il donne une valeur particulière au dosage fait après 49 H. d'agitation. Le chiffre de 5,26 trouvé pour ce dosage concorde en effet avec les chiffres 5,22 et 5,05 obtenus précédemment. Or, ces deux derniers sont au sommet d'une courbe ascendante, tandis qu'au contraire, le nombre 5,26 se trouve sur une courbe descendante, le taux de solubilité immédiatement précédent étant nettement plus élevé. La concordance de ces trois résultats permet de conclure que la solubilité à 15° est de 5,18 pour 1000 + 0,13.

Nous déterminons ensuite la solubilité <sup>aux</sup> de températures de  $+ 32$ ,  $+ 50$ ,  $+ 70$ ,  $+ 96$ , la saturation étant obtenue par agitation mécanique au sein d'un thermostat.

Celui-ci est constitué par une bassine en tôle de grande capacité remplie d'eau, chauffée au moyen d'un fourneau à gaz dont un régulateur métallique modère la flamme. Une épaisse feuille d'amiante disposée sous la bassine, facilite la régularité du chauffage. Le fourneau supportant la bassine est fixé au plateau d'un agitateur de Grignard, mis par une turbine à eau. Un disque en cuivre, percé de trous, se trouve maintenu par des pinces un peu au-dessus du niveau de l'eau dans la bassine, un ballon retourné assure la constance de ce niveau. Les solutions sont renfermées dans des flacons de verre bouchés à l'émeri dont le goulot passe par les trous ménagés dans le disque de cuivre. Cet appareil très simple nous permet une agitation prolongée des solutions, avec des variations de température ne dépassant pas  $\pm 1^\circ$ .

Nous opérons en élévant graduellement la température de façon à augmenter la solubilité, et non pas en sens contraire, en refroidissant à un degré déterminé une solution saturée à plus haute température. Il y a en effet, intérêt à chauffer le moins possible afin de réduire au minimum la dissociation du sel, qui devient très sensible quand la température s'élève.

Les prélèvements sont faits dans la solution redevenue limpide par le repos, la pipette filtrante ne permettant pas d'obtenir un liquide absolument limpide.

Pour le dosage, de  $V^{\circ}05$ , la solution chaude est introduite dans des petits tubes en verre tarés, bouchés à l'émeri où elle se refroidit, puis pesés, et versée dans le creuset de quartz où se fait l'évaporation. Nous opérons simultanément sur deux solutions obtenues dans des conditions identiques afin de contrôler l'un par l'autre les chiffres trouvés.

Le tableau suivant résume les résultats observés

- 17 -

## Tableau II

## SOLUBILITE DU METAVANADATE à + 32°

Temps d'agitation en heures	Poids de solution en grammes	Poids de V2 O5 en grammes	Solubilité pr. 1000 en grammes exprimée en métavanadate
2,30	{ 1°. 20,068	0,1139	7,3
	{ 2°. 20,056	0,124	7,42
4,30	{ 1°. 20,01	0,1583	10,14
	{ 2°. 20,336	0,163	10,27
6,30	{ 1°. 20,165	0,161	10,26
	{ 2°. 20,10	0,163	10,39
8,30	{ 1°. 20,026	0,1617	10,38
	{ 2°. 20,021	0,163	10,48

On voit qu'à + 32° la saturation est bien plus rapide qu'à + 15°, et qu'elle se trouve presque réalisée après 4 H. 30 d'agitation. La solubilité à cette température atteint 10,4 pour 1000.

Solubilité à + 50°

A la température de 50°, il devient difficile de déterminer la solubilité du métavanadate, à cause de l'instabilité de ce composé qui subit alors des pertes d'ammoniac importantes. (1)

On se trouve en présence d'un système en perpétuel état de transformation, du fait qu'un de ses constituants, l'ammoniac, est volatil. Si cette décomposition du sel en solution était rapide, et la perte d'ammoniac importante, toute détermination de solubilité à chaud, serait impossible à entreprendre. En fait, la proportion de  $\text{NH}_4^+$  dissocié est assez faible pour qu'on obtienne des résultats relativement exacts. Il ne faut pas inquiéter à l'excès de la coloration jaune que prend la solution quand on la chauffe, car cette coloration est due à des quantités extrêmement faibles de vanadate acide formé. Pour donner une idée de ce fait, nous avons analysé une eau de couleur jaune d'or, renfermant des traces de vanadate acide d'ammonium, la quantité de  $\text{V}_2\text{O}_5$  était trop faible pour être dosée, et la proportion d'ammoniac était environ de 0,01 pour 1000.

On voit d'après cela, qu'on peut doser une solution de métavanadate, même légèrement jaune, sans crainte d'erreurs importantes.

La détermination de la solubilité à chaud, se trouve également compliquée par suite de la lenteur de dissolution du métavanadate dans l'eau; il faut un temps très prolongé pour arriver à la saturation, et la dissociation du sel se trouve ainsi favorisée. Ces observations nous amènent à conclure que les résultats observés à +50°, +70°, et plus +96°, donnent des indications utiles, mais ne sont qu'approximatifs.

(1)

En réalité, la solution aqueuse de métavanadate a tendance à jaunir dès la température ordinaire, et ce jaunissement s'accentue quand la température s'élève. Il est à noter que l'action de l'air est la cause principale de ce jaunissement, comme le montre l'essai suivant : Dans un tube à essai nous mettons une solution aqueuse de métavanadate avec un excès de sel ; puis, ayant congelé le tout dans l'acétone carbonique, le vide est fait et le tube scellé. La solution ainsi conservé à l'abri de l'air, peut être agitée plusieurs heures, exposée à la lumière, chauffée au B.M., jusqu'à ébullition dans le vide, vers + 30°, sans qu'elle jaunisse aucunement.

Tableau III.

## SOLUBILITE du METAVANADATE à + 50°

Temps d'agitation en heures.	Poids de solution	Poids de $V^2 O_5$	Poids de $NH_3$	Rapport $V^2 O_5 / NH_3$	Solubilité pr. 1000 en grammes	Ecart entre les deux dosages pratiqués simultanément	Solubilité pr. 1000 en grammes calculée d'après le poids d' $NH_3$	
							d' $NH_3$	
2	{ 1°. 11,3307	10,1384	10,024	5,78	15,7	0,05	14,56	
	{ 2°. 12,0604	10,148	10,026	5,69	15,75		14,83	
7	{ 1°. 12,1994	10,1826	10,030	6,08	19,26	0,33	16,88	
	{ 2°. 14,0984	10,208	10,035	6,03	18,93		16,10	
10	{ 1°. 11,707	10,193	10,027	7,14	21,18	0,85	15,80	
	{ 2°. 13,8186	10,2185	10,031	7,04	20,33		15,41	

L'examen de ce tableau montre que la dissociation du sel à + 50° commence à être sensible, et l'écart entre les deux résultats de deux déterminations parallèles, croît avec le temps d'agitation.

Nous avons pratiqué simultanément, le dosage de l'ammoniac et celui de  $V^2 O_5$ ; on voit que le rapport  $\frac{V^2 O_5}{NH_3}$  s'écarte de plus en plus du rapport normal qui est 5,26.

En exprimant comparativement la solubilité, calculée d'après le poids de  $V^2 O_5$  ou d'après celui de  $NH_3$ , les chiffres correspondants aux dosages d' $NH_3$  apparaissent plus faibles.

Ges deux faits mettent bien en évidence, la perte en ammoniac subit par le sel en solution.

## Solubilité du metavanadate à 50°



Il est intéressant de comparer les deux courbes de solubilité du metavanadate à 50°, représentées ci-dessus. La première, établie en dosant  $V^{3/5}$  dans la solution, est une ligne ascendante, tracée que la deuxième, faite d'après les proportions d'ammoniaque dosée dans la solution, passe par un maximum après 7 heures, pour s'abaisser ensuite. Nous remarquons d'abord, que dès le premier point, qui correspond à 2 heures d'agitation, les courbes divergent sensiblement, ce qui indique qu'il s'est déjà produit une dissociation appréciable. Après 7 heures, la courbe d'ammoniaque indique une solubilité décroissante; ce la signifie que la perte d'ammoniaque s'accroît avec la durée d'agitation. Il semble donc bien, qu'à partir de ce moment, les chiffres trouvés en dosant  $V^{3/5}$  dans la solution, correspondent à une solubilité apparente.

les résultats observés à + 50°, + 70° et + 96°, donnent des indications utiles, mais ne sont qu'approximatifs.

#### Solubilité du Métavanadate à + 70°

Il est particulièrement intéressant de déterminer ce point de la courbe, afin de vérifier si elle passe vraiment par un maximum à + 70°, comme l'a indiqué Guyard.

Dans un premier essai, nous agitons pendant une demi-heure, une solution de métavanadate en présence d'un excès de sel, dans le thermostat maintenu à + 70°. Après un repos suffisant, 20 cc. du liquide limpide prélevés, et portés à l'ébullition, ne donnent lieu à aucune précipitation. De plus, cette solution bouillante peut encore dissoudre une petite quantité de métavanadate, ce qui est contraire, aux observations de Guyard citées précédemment.

A 70°, la saturation de la solution devient difficile à réaliser, dans les conditions où nous opérons. Il arrive souvent que les flacons se cassent, et que leur bouchon saute, ce qui entraîne des pertes d'ammoniac. Après plusieurs heures d'agitation, les solutions sont très jaunes, et ont subi une altération assez notable, aussi les chiffres trouvés concordent ils mal, l'écart entre eux atteignant jusqu'à 6,5 %. Pour cette raison nous ne poursuivons pas l'expérience au-delà de 5 H.

Les résultats observés figurent dans le tableau suivant :

Tableau IV.

- 21 -

## SOLUBILITE du METAVANADATE à + 70°

Temps d'agitation en heures.	Poids de solution en grammes	Poids de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> en grammes	Solubilité pr. 1000 en grammes	Ecart entre deux dosages pratiqués simultanément
1	1°. 11,307	0,185	21,04	0,26
	2°. 11,90	0,197	21,3	
3	1°. 12,979	0,340	33,70	0,84
	2°. 12,244	0,331	34,54	
5	1°. 11,925	0,350	37,76	2,33
	2°. 11,993	0,331	35,43	

## NOTA. -

L'examen des quatre tableaux de solubilité, N° 1, 2, 3, 4, fait apparaître une anomalie relative au temps nécessaire pour arriver à la saturation. Celle-ci devrait être d'autant plus rapide que la température s'élève davantage, or, il n'en est rien: Alors qu'à + 32, 4 H. d'agitation suffisent à saturer la solution, on voit qu'à + 50° elle n'est pas encore complète après 7 H.

Ceci s'explique par la dissociation que subit le métavanadate déjà notable à 50° comme nous l'avons montré. Il faut remarquer, que le dosage de nos solutions est fait indirectement en déterminant la proportion de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, et exprimant, par le calcul, le résultat en métavanadate. Puisque le sel se dissocie, il est naturel qu'on n'arrive pas à trouver des résultats concordants entre deux dosages successifs; La limite de saturation et le temps nécessaire pour l'atteindre, semblant reculer de plus en plus, les résultats trouvés expriment donc une solubilité apparente. La solubilité vraie nous paraît impossible à déterminer puisque, des deux constituants de notre sel, l'un, l'ammoniac, est volatil, son dosage dans la solution donne des résultats trop faibles; l'autre, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> voit sa proportion croître dans des limites variables, par suite de la dissociation du métavanadate et de la formation d'un vanadate acide plus riche en V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Solubilité à + 96°

Il est évidemment impossible d'employer à 96° le dispositif qui nous a servi précédemment. Afin d'obtenir une température aussi voisine que possible du point d'ébullition de la solution saturée, nous faisons bouillir dans une capsule de porcelaine 100 gr. d'eau avec 10 gr. de métavanadate en agitant sans cesse, et maintenant le niveau d'eau constant au moyen d'un ballon retourné. Après une demi-heure la capsule est disposée sur un B.M., de telle façon qu'elle plonge le plus possible dans la vapeur. En quelques minutes, la liqueur est devenue limpide, et nous pouvons y faire deux prélevements, la température de la solution étant alors égale à 96°.

L'analyse des solutions ainsi prélevées, indique les solubilités suivantes : 77,63 pour 1.000 et 72,47 pour 1.000.

Un deuxième essai est alors tenté en additionnant la solution de quelques gouttes d'ammoniaque pendant l'ébullition, de façon à assurer l'acalinité du milieu. Nous pouvons dans ces conditions faire bouillir la solution pendant 3/4 d'heure en présence d'un excès de sel, sans qu'elle jaunisse sensiblement. Voici les résultats trouvés, en faisant les prélevements à 96° comme précédemment :

Temps d'ébullition : 3/4 H.

	<u>Poids de solution</u>	<u><math>v^20^5</math></u>	<u>solubilité</u>
I	10,112	0,505	64,08 pour 1000
II	10,078	0,511	65,09 pour 1000

La solubilité à + 96° est donc voisine de 65 pour 1000, ce qui concorde assez bien avec l'opinion de Ditte, qui avait indiqué le chiffre de 63 pour 1000 à l'ébullition

Courbe de solubilité du métavanadate d'ammonium

Solubilité en grs.  
par 1000 de solution

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

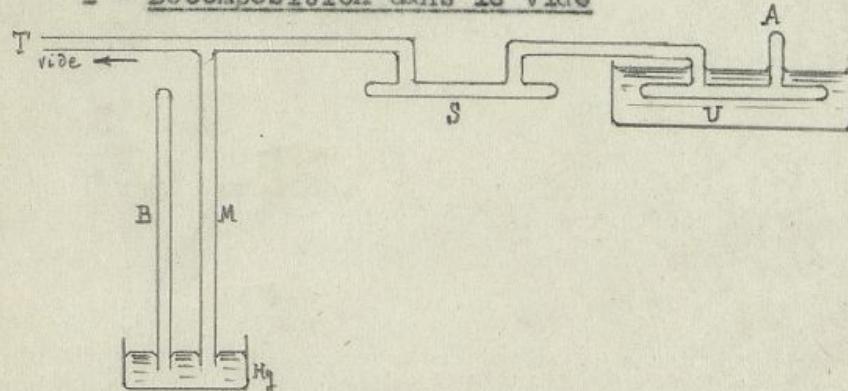
Température

ANGERS MANUFACTURE CANSON & MONTGOLFIER

Chapitre III.- Décomposition par la chaleurdu Métavanadate d'ammonium.

Comme tous les sels ammoniacaux, le métavanadate est décomposable par la chaleur. Berzélius signale que ce sel jaunit quand on le chauffe. D'après Ditte, la solution aqueuse bouillante de métavanadate perd de l'ammoniac, et laisse déposer du trivanadate. Enfin, M. Matignon, étudiant de plus près la question, montre que le métavanadate, soumis à une calcination modérée, subit une réduction, et se transforme partiellement en composés correspondant aux oxydes  $V_2O_3$  et  $V_2O_4$ , avant de perdre tout son ammoniaq et de donner de l'acide vanadique.

Nous avons repris cette étude en envisageant l'action de la chaleur sur le métavanadate : 1°- dans le vide 2°- en solution aqueuse.

1°- Décomposition dans le vide

L'appareil utilisé pour cette expérience est représenté par la figure 1. Il comporte un tube en U U, relié à une trompe à vide T, et à un manomètre à mercure M. Un tube desséchant à soude S est soudé au tube en U, et un baromètre B, accolé au manomètre, permet d'évaluer les dépressions produites dans ce dernier. Le tube en U est chauffé soit au B.M. soit au bain d'huile. Un dispositif très simple constitué par une palette, mue par une turbine à eau, permet l'agitation du bain d'huile. La pression du gaz est réglée par régulateur métallique. Dans ces conditions, la température se maintient constante à  $\pm 2^\circ$ .

Essai N° 1 - Nous introduisons 1 gr. de métavanadate pur et sec par la partie à du tube en U, qui est ensuite scellé à la lampe, puis nous faisons le vide à la pompe. Il subsiste toujours une différence de 1 m/m environ entre le niveau du mercure dans le manomètre, et celui du baromètre, due sans doute, à la présence de traces d'eau dans l'appareil, et au fait que la tension de vapeur d'eau de la soude n'est pas nulle.

Le tube en U est alors chauffé au B.M., et nous constatons que même à + 100° aucun dégagement d'ammoniac ne se produit, le niveau du manomètre restant fixe. Nous remplissons alors le B.M. par un bain d'huile, en élévant progressivement la température. A 135°, le mercure commence à baisser dans le manomètre, et tombe très vite de 20 m/m. Afin de connaître la nature du phénomène, nous tirons à la pompe pour éliminer de l'ammoniac et ramener le mercure du manomètre à son niveau primitif. Puis, le robinet de communication avec la pompe étant fermé, nous observons de nouveau une baisse de 25 m/m dans le manomètre. Laissant alors refroidir l'appareil, nous constatons, douze heures après, que toute pression a cessé d'exister dans le manomètre dont le niveau concorde avec celui du baromètre. La réaction est donc reversible, et nous sommes bien en présence d'un phénomène de dissociation.

Nous chauffons alors graduellement jusqu'à 190° pendant une demi-heure, et constatons un abaissement progressif du manomètre jusqu'à 160 m/m au-dessous du niveau barométrique. Nous tirons alors à la pompe pour analyser le gaz dégagé.

Celui-ci est de l'ammoniac pur, entièrement absorbable par l'eau acidulée. Le métavanadate soumis à l'essai précédent a donc simplement perdu de l'ammoniac, sans subir de réduction qui se serait manifestée par la présence dans le gaz dégagé d'une certaine proportion d'hydrogène ou d'azote, non absorbable par l'eau acidulée.

En chauffant de nouveau au bain d'huile à 190° pendant une demi-heure, nous observons que le produit déjà partiellement décomposé, a une tension de 3 ou 4 m/m seulement ce qui le différencie nettement du métavanadate. Nous recueillons alors ce produit qui est d'un aspect cristallin, de couleur jaune dorée. Vu au microscope, il paraît sensiblement homogène. Nous analysons ce corps et les résultats trouvés nous conduisent à penser que c'est du trivanadate anhydre, comme le montrent les chiffres suivants :

	<u>Trouvé</u>	<u>Composition théorique du trivanadate anhydre.</u>
NH <sub>3</sub>	5,72	5,68
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	89,5	91,3

Au cours d'un deuxième essai semblable au précédent, en opérant sur deux grammes de métavanadate, les observations ~~font~~ concordent avec celles du premier essai : commencement de dissociation à + 135°; absence de tension après

chauffage à 190° et on peut même éléver la température jusqu'à 210° sans provoquer aucun dégagement appréciable d'ammoniac. La rupture de l'appareil par suite d'un accident, ne nous a pas permis de recueillir le produit résiduel suffisamment pur.

Dans un troisième essai, nous opérons sur 8 grammes de métavanadate. Il faut cette fois chauffer beaucoup plus longtemps pour arriver au point de dissociation du trivanadate. Pendant les 30 H. de chauffe que nécessite cette expérience, l'agitateur mécanique du bain d'huile ayant cessé de fonctionner, la température s'est élevée à 249° pendant les trois dernières heures.

Le produit recueilli ne ressemble pas au vanadate acide provenant des deux premiers essais, il est gris noirâtre et n'apparaît pas homogène au microscope. Le gaz dégagé pendant cette opération, n'est pas entièrement absorbable par l'eau acidulée, ce qui démontre une réduction subie par le vanadate en voie de dissociation. Cependant, la composition du produit partiellement réduit ne diffère pas sensiblement de celle du trivanadate, la proportion d'ammoniac est seulement un peu abaissée. Nous trouvons à l'analyse qu'il renferme 90,02 % d'acide vanadique et 4,17 % d'ammoniaque.

Nous faisons un quatrième essai en vue d'étudier les transformations subies par le métavanadate sous l'influence d'une température élevée, et d'un chauffage très prolongé.

Un échantillon de 10 gr. est chauffé à 210° pendant 40 H., le gaz dégagé est de l'ammoniac pur, la tension demeure aux environs de 25 m/m; malgré de nombreux prélèvements de gaz faits au moyen de la trompe à mercure. La température est alors élevée à 300° et le chauffage prolongé pendant 62 H. La tension augmente et atteint 30 m/m, mais après quelques prélèvements de gaz, redevient très faible aux environs de 2 m/m, où elle reste fixée. Le gaz dégagé n'est plus entièrement absorbable par l'eau acidulée.

Le produit recueilli est cristallin, gris noir, d'aspect analogue à celui de l'essai N° 3. Il renferme 97,5 % d'acide vanadique et 1,85 % d'ammoniac.

La décomposition a donc été poussée très loin.

Le gaz dégagé pendant la durée du chauffage à 300° est alors analysé :

Une prise d'essai de 8 cc., traitée par l'eau acidulée, laisse un résidu de 4 cc. 1 cc., 93 de gaz résiduel additionné de 1 cc. 75 d'oxygène, est soumis à l'étincelle électrique dans un eudiomètre sans qu'aucune combustion ne se produise: C'est donc de l'azote. Le gaz analysé est un mélange d'ammoniac et d'azote en proportions sensiblement égales. En résumé, la décomposition subie par le métavanadate dans le vide, par la chaleur, est caractérisée soit par une simple perte d'ammoniac, soit par une réduction, suivant la température.

La dissociation se manifeste nettement à partir de 135° jusqu'à 210°, le sel perd simplement de l'ammoniac, et laisse comme résidu du trivanadate dont le caractère de stabilité est ainsi mis en évidence.

Il est à remarquer qu'on passe directement du métavanadate au trivanadate, sans pouvoir s'arrêter au bivanadate, sel instable aux températures où nous opérons.

Au delà de 210°, le sel subit une réduction qui se manifeste par l'apparition d'azote mélangé à l'ammoniac dégagé, et il en résulte un produit pauvre en ammoniac et constitué par des oxydes inférieurs du vanadium.

Cette expérience corrobore les observations faites précédemment sur la décomposition du métavanadate chauffé dans un creuset, mais elle précise les limites de température qui modifient le mécanisme de la dissociation, et mettent en évidence la formation de trivanadate comme terme intermédiaire de cette dissociation.

2° - Décomposition par la chaleur du métavanadate en solution aqueuse.

On trouve à ce sujet, dans le Mémoire de Ditté, les renseignements suivants :

"Quand on laisse tomber du vanadate neutre dans de l'eau bouillante, la dissolution qui se produit est jaune, sa teinte se fonce et devient rouge orangé, à mesure qu'on prolonge l'ébullition; la dissolution se trouve au bout de quelques heures, et on voit apparaître de belles paillettes jaunes et brillantes de trivanadate, dont la quantité va en augmentant peu à peu". Après avoir refait cette expérience, nos observations ne concordent pas exactement avec celles de cet auteur, et nous ne sommes pas arrivés à obtenir du trivanadate pur d'après ses indications.

Suivant que l'on opère dans une capsule ou dans un ballon, en maintenant le niveau d'eau constant ou en négligeant cette précaution, les résultats observés sont différents.

Nos essais sont faits avec la solution aqueuse de métavanadate saturé à l'ébullition, en présence d'un excès de seltz et filtrée. Cette solution est de couleur jaune clair.

ESSAI N° 1 -

Dans un ballon de un litre, nous introduisons 500 ml de solution saturée bouillante de métavanadate, nous adaptons au ballon un réfrigérant ascendant, et chauffons au bain de cire de calcium pour assurer une ébullition régulière et tranquille.

On constate au moyen d'un papier de tournesol, un léger dégagement de vapeurs ammoniacales par le tube du réfrigérant. La solution ne tarde pas à devenir jaune d'or, mais après six heures d'ébullition aucun dépôt ne s'est produit.

Nous chauffons ainsi pendant trois jours avec intervalles de refroidissement pendant la nuit, sans observer a-

modification notable en dehors de la couleur jaune rouge plus foncée prise par la solution. Le quatrième jour, un léger dépôt, jaune citrin, cristallin, se forme sur les parois du ballon. L'expérience est alors interrompue pendant douze jours, à cause d'une période de vacances. Au retour, la croute cristalline jaune augmenté en épaisseur et on constate la présence de petits groupes de cristaux rouge orange, disséminés à sa surface. Ce dépôt cristallin est alors essoré à la trompe, et séché dans le vide; son poids est de 26 gr. L'examen microscopique y révèle la présence de cristaux incolores, et de cristaux jaunes, avec une faible proportion de petits cristaux rouge-orange. L'analyse de ce produit lui assigne la composition suivante :  $V_2O_5$  : 78,77 %,  $NH_3$  : 13,61 %; chiffres voisins de ceux donnés par le métavanadate.

Les 500 cc. de solution saturée soumise à l'ébullition renfermant environ 30 gr. de métavanadate, il est clair que la majeure partie du produit dissous s'est précipité sous l'influence de l'ébullition.

Il ressort de cet essai, que dans les conditions d'expérience indiquées plus haut, une solution bouillante de métavanadate s'altère en donnant naissance à une petite quantité de vanadate acide rouge, tandis que la presque totalité du sel subit une transformation qui le précipite sans que sa composition chimique soit profondément modifiée.

ESSAI N° 2 - 200 gr. de la solution saturée de vanadate, définie au début de ce paragraphe, sont placés dans une capsule en porcelaine. Après un quart d'heure environ le liquide est devenu jaune foncé, mais il s'est formé sur les parois de la capsule une croute brun foncé, provenant de la décomposition du sel déposé par la concentration de la liqueur. Craignant que cette substance ne vienne fausser les résultats de l'expérience, dans un deuxième essai, nous protégeons la capsule par une plaque d'amianta percée d'un trou suffisant pour que le ~~trou~~ fond de la capsule puisse être atteint par la flamme du Bunsen, sans que les bords puissent subir de surchaufe. Dans ces conditions, nous observons comme précédemment la formation d'un anneau de dépôt brun rouge, dont les fragments tombent au fond de la capsule.

Nous faisons alors un troisième essai, en chauffant au moyen d'un bain de chlorure de calcium; on n'évite pas complètement de cette façon la formation de ce produit de décomposition brun foncé, mais il se réduit, dans ce dernier cas, à quelques fragments peu importants.

Continuant l'ébullition, nous voyons bientôt un produit pulvérulent s'amasser au fond de la capsule, tandis la couleur de la solution devient jaune orange. Après trois quarts d'heure, un précipité rouge commence à se former, bientôt, le liquide ayant beaucoup diminué de volume, l'ébullition s'accompagne de soubresauts et de projections au dehors. L'opération est alors arrêtée, le dépôt recueilli, essoré, et séché dans le vide.

Ce produit a l'aspect d'une poudre cristalline nettement hétérogène, même à l'oeil nu. On y distingue au microscope des parcelles de couleur brun foncé, d'autres apparaissent rouges, mais la plus grande partie est constituée par une poudre cristalline sensiblement incolore. Nous n'avons pas cru utile d'analyser un produit aussi peu homogène.

La formation en faible quantité d'une croute brun foncé, provient de la décomposition par la chaleur du sel sec, que laisse la solution sur les parois de la capsule. La liqueur initiale étant saturée à l'ébullition, ne tarde pas à laisser déposer du métavanadate non altéré, par simple concentration et ce corps constitue la plus grosse masse du dépôt. Sous l'influence de l'ébullition prolongée, le métavanadate perd de l'ammoniac, il se forme du bivanadate, (sel rouge donnant des solutions aqueuses jaune foncé) Et celui-ci, instable à l'ébullition se décompose partiellement en trivanadate insoluble qui forme les cristaux rouges observés. Mais la proportion de trivanadate ainsi obtenue est très faible. Le bivanadate n'apparaît pas dans le dépôt, mais reste dans les eaux-mères à cause de sa grande solubilité.

Il est cependant possible d'obtenir une forte proportion de trivanadate, en faisant bouillir une solution de métavanadate. Il faut pour cela opérer dans un ballon, non muni d'un réfrigérant ascendant. Nous avons pratiqué de cette façon un troisième essai.

### ESSAI N° 3

Un ballon de 500 cc. contenant 200 gr. de solution saturée de métavanadate, est chauffé au bain de chlorure de calcium. Après quelques minutes d'ébullition la liqueur devient jaune orange, on constate que la vapeur qui se dégage du col du ballon entraîne une forte quantité d'ammoniac. Bientôt se forme un précipité rouge qui va en s'augmentant, et au moins d'un quart d'heure il se produit de tels soubresauts qu'il faut arrêter l'expérience.

Le précipité, lavé, essoré à la trompe est séché; sa couleur est rouge orange. Vu au microscope, il est constitué en grande partie par des lames minces, octogonales, qui ont l'aspect caractéristique du trivanadate. Mais on distingue aussi un assez grand nombre de masses cristallines incolores, offrant l'apparence du métavanadate. L'analyse du produit donne les chiffres suivants :  $V^{205}$  90 %  $NH_3$  6,09 %. Cette composition correspond sensiblement à celle du trivanadate anhydre qui est :  $V^{205}$  91,3 %  $NH_3$  5,68 %.

Voici ce qui s'est passé : quand la solution bout dans le ballon, elle se concentre moins vite que dans la capsule (Essai N° 3) tout en perdant beaucoup d'ammoniac. Il se forme donc très v

du bivanadate qui, à son tour, donne du trivanadate. Il est donc logique qu'il y ait très peu de métavanadate dans le précipité, puisque d'une part, il se forme une forte quantité de bivanadate, et d'autre part la solution ne se concentre que lentement.

Voici un schéma résumant les résultats observés :

	<u>Perte rapide</u>	<u>Perte lente</u>	<u>Produit final</u>
Essai N° 1 Ballon + réfrigérant		$H^2O + NH^3$	Métavanadate insoluble + un peu de trivanadate.
" N° 2 Capsule		$NH^3 + H^2O$	Métavanadate + bivanadate + trivanadate
* N° 3 Ballon seul	$NH^3$	$H^2O$	Trivanadate + un peu de métavanadate.

En résumé, la solution aqueuse de métavanadate, soumise à une ébullition prolongée, subit une décomposition plus ou moins complète, suivant les conditions où l'on opère, et peut donner lieu à un dépôt de métavanadate presque pur, souillé d'un peu de trivanadate, si la perte d'ammoniac est faible. Si au contraire, la perte d'ammoniac est forte, le dépôt sera du trivanadate presque pur. Mais dans tous les cas, les produits obtenus sont hétérogènes.

2<sup>eme</sup> Partie.

## CHAPITRE 12

## ETUDE DES VANADATES ACIDES d'AMMONIUM .

On a décrit de nombreux vanadates acides d'ammonium, qui ont été énumérés dans l'introduction; nous en avons défini et étudié deux seulement:

Le bivanadate  $2 V^{2+}O_5 (NH_4)^{2+}$

le trivanadate  $3 V^{2+}O_5 (NH_4)^{2+}O$ .

Ces formules sont celles des composés anhydres qui possèdent plusieurs hydrates, comme nous le montrerons.

Depuis Berzélius (1) qui entrevit le premier le bivanate, tous les auteurs qui ont travaillé la question des vanadates acides, se sont inspiré de la technique de von Hauer (2) qui fit deux observations fondamentales au sujet de ces composés:

1<sup>o</sup>- Le bivanadate se forme par l'action de l'acide acétique sur la solution de vanadate neutre,

2<sup>o</sup>- le bivanadate se décompose, en solution aqueuse, sous l'influence de la chaleur, en donnant naissance à du trivanadate.

Mais on ne trouve nulle part d'indications précises pour la préparation de ces deux corps.

Nous avons cherché à les obtenir en nous inspirant des techniques employées par divers auteurs. Ces essais furent infructueux et aboutirent toujours à l'obtention d'un mélange de divers vanadates, soit de métavanadate avec un peu de trivanadate, soit de bivanadate mêlé de trivanadate, soit d'un mélange de ces trois sels. Les produits ainsi obtenus étaient toujours hétérogènes, et leur composition ne correspondait pas à une formule définie. Nous ne citerons, à titre d'exemple, qu'une seule de ces expériences sans résultat, faite d'après Ditte.(7)

Selon cet auteur " quand on ajoute quelques gouttes d'acide acétique à la solution bouillante et saturée de métavanadate, la liqueur incolore devient rouge grenat, sans se troubler. Evaporée dans le vide à la température ordinaire, elle ne tarde pas à donner des cristaux de bivanadate d'ammonium ".

Pour refaire cet essai ~~si~~ nous ajoutons dix gouttes d'acide acétique à 300 cc. de solution saturée à l'ébullition de métavanadate, et ~~si~~ nous laissons refroidir, il se dépose un abondant précipité à peine coloré. Ce précipité après lavage et séchage, présente à l'examen microscopique le caractère du métavanadate et l'analyse lui assigne une composition très voisine de ce dernier sel, les eaux-mères de couleur jaune orange, évaporées dans le vide en présence de soude, donnent d'abord lieu à un dépôt à peine coloré, puis quand elles sont très concentrées apparaissent de très fins cristaux d'un beau rouge vif. Le dépôt est donc nettement hétérogène, et quand on le lave à l'eau les cristaux rouges se dissolvent.

Voici selon nous l'explication de ces faits;

La quantité d'acide acétique ajoutée étant trop faible, une petite partie du métavanadate dissous, se transforme en bivanadate, et grâce à la grande solubilité de ce sel, il reste dans les eaux-mères, et ne cristallise, que tout à fait à la fin de la concentration. La majeure partie du vanadate neutre se dépose inaltérée pendant le refroidissement.

On voit que ce résultat ne concorde pas avec celui de Ditte. Il est donc indispensable d'étudier systématiquement l'action de l'acide acétique, en le faisant agir en proportions variées sur le métavanadate.

Dans ce but, nous pratiquons l'expérience suivante :

Dans une série de capsules, numérotées de 1 à 11, nous mettons une même quantité déterminée de solution chaude de métavanadate saturée à l'ébullition, puis nous y ajoutons des quantités différentes d'acide acétique calculées pour correspondre à un rapport déterminé de molécules-grammes entre l'acide et le sel dissous.

Nous observons alors la formation d'un précipité plus ou moins abondant dans certaines capsules, tandis que dans les autres, la solution change simplement de couleur. Les précipités sont floconneux, de couleur rouge foncé, et offrent un aspect identique.

La solution mère prend une teinte qui varie du jaune d'or au jaune orange foncé suivant la proportion d'acide ajouté. Nous étudions alors séparément les eaux-mères et le précipité:

#### I- Etude des Eaux-mères

Nous observons que dans les deux premières capsules un volumineux dépôt incolore se forme, surmonté d'un liquide jaune pâle. Le précipité analysé, a la composition du métavanadate, et le liquide ne contient plus que peu de sel en solution. Ceci prouve qu'une très faible quantité d'acide acétique ne semble pas sensiblement la composition de la solution de métavanadate qui jaunit simplement sans subir d'altération importante. modifiez

D'après les indications trouvées dans les auteurs que nous avons cités, nous supposons que les eaux-mères des autres capsules doivent renfermer du bivanadate à cause de leur couleur jaune d'or foncé. Nous vérifions cette hypothèse par des essais suivants basés sur deux propriétés connues de ce sel :

A - L'addition d'un excès d'alcool détermine un abondant précipité cristallin de couleur orange. Ce produit recueilli sur un filtre se dissout presque immédiatement dans l'eau, en donnant une liqueur jaune d'or. (Cette grande solubilité est une propriété typique du bivanadate)

B - Les solutions portées à l'ébullition ne tardent pas à se troubler en laissant déposer une poudre cristalline rouge. Celle-ci est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'ammoniaque, et présente au microscope l'aspect typique du trivanadate.

Ges deux essais semblent bien prouver que les eaux-mères renferment du bivanadate. Il reste à vérifier si l'analyse du produit dissous, lui assigne la composition de ce sel.

Toutes les solutions mères, sont réunies, puis additionnées d'un excès d'alcool à 90°. Nous recuillons un abondant dépôt rouge orange que nous lavons à l'alcool pour éliminer l'acéate d'ammonium qui a pris naissance au moment de l'acidification de la solution initiale de métavanadate.

L'analyse du précipité séché à poids constant dans le vide en présence de soude, donne les résultats suivants :  $V^{205}$  77,96 .  $NH^3$  : 7,51.

Comparons ces chiffres avec ceux que donne le calcul pour le bivanadate anhydre, et à divers états d'hydratation

	$NH^3$	$V^{205}$
Trouvé	7,51	77,96
$2 V^{205} (NH^4)^2O$ .	8,17	87,5
id.      + 1 $H^2O$ )	7,83	83,87
id.      + 2 $H^2O$ }      calculé	7,5	80,53
id.      + 3 $H^2O$ }	7,23	77,44

Nous voyons que la teneur en  $V^{205}$  du produit analysé se rapproche beaucoup de celle du bivanadate à 3  $H^2O$ , par

contre, la proportion d'ammoniac correspond au sel à 2 H<sub>2</sub>O.

Nous sommes donc bien en présence de bivanadate, et nous reviendrons plus loin sur son état d'hydratation. Retenons pour le moment que les eaux-mères provenant de l'expérience précédemment décrite, page , sont des solutions de bivanadate. (+)

### II - Etude des précipités

Les précipités sont recueillis séparément, essorés à la trompe, et soumis à un lavage minutieux à l'eau distillée. Après séchage à poids constant, dans le vide, en présence de soude, nous les analysons (1). Voici les résultats trouvés :

<u>N° de la capsule</u>	<u>NH<sub>3</sub></u>	<u>Y<sub>2</sub>O<sub>5</sub></u>
3 )		
4 )	Non analysés . Quantité insuffisante.	
5	5,21	85,93
6	5,3	85,67
7	5,34	85,63
8	5,27	85,67
9	5,26	85,98
10	5,33	85,78
11	non analysé - quantité insuffisante	

(1)

La recherche de l'acide acétique, faite sur les produits secs, montre qu'ils n'en contiennent pas en quantité appréciable.

(+)

Nous utiliserons cette importante conclusion pour préparer le bivanadate, quand nous en entreprendrons l'étude détaillée.

Tous ces précipités ont donc une composition semblable, et sont constitués par un même corps, dont nous allons chercher à établir la formule.

Comparons cette composition à celle du trivanadate à divers états d'hydratation :

	<u>NH<sup>3</sup></u>	<u>V<sup>2</sup>O<sup>5</sup></u>
Trouvé	5,24	85,77
$3 V^2O^5 (NH^4)^2O$ anhydre	5,68	91,3
id. $\rightarrow 1 H^2O$	5,51	88,53
id. $\rightarrow 2 H^2O$	5,36	86,11
id. $\rightarrow 3 H^2O$	5,21	83,74

Nous voyons que les résultats donnés par l'analyse de ce précipité permettent de le rapprocher du trivanadate à 2  $H^2O$ .

Cette expérience précise donc le mode d'action de l'acide acétique sur la solution saturée de métavanadate. Suivant les conditions d'acidification, on obtient une solution de bivanadate, avec une proportion variable de trivanadate. Ces conditions étant connues, nous allons pouvoir indiquer une préparation précise de ces deux composés, puis nous étudierons quelquesunes de leurs propriétés.

Nous résumons dans le tableau suivant l'expérience que nous venons de décrire.

-35-

Tableau V.

## ACTION de l'ACIDE ACÉTIQUE sur la SOLUTION de METAVANADATE d'AMMONIUM.

Numéro des capsules	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Quantité d'acide acétique ajouté	10 gtt.	1cc.	5cc.	10cc.	185°/18	24,24	50,3	42,42	60,6	79,2	132	
Poids de solution saturée à l'ébullition		2 150 grs.						200 grs.				
Taux d'acidité %	0,07	0,42	2,10	4,20	9,9	12,12	15,15	21,21	30,3	39,6	66	
Rapport des molécules de grampes V <sup>2</sup> O <sub>5</sub> H <sub>4</sub> acide acétique	Pour les 4 premières colonnes ce rapport n'est pas un nombre simple				1	1	1	1	1	1	1	
					3	4	5	7	10	12	20	
Aspect de la solution après addition de l'acide	jaune d'or foncé	jaune orange clair	jaune orange très foncé	id.	jaune orange	jaune d'or foncé	jaune d'or foncé	jaune d'or foncé	jaune d'or foncé	jaune d'or foncé	jaune d'or foncé	
Aspect du précipité	°	°	très léger rouge foncé	léger rouge foncé	abondant rouge foncé	abondant rouge foncé	abondant rouge foncé	abondant rouge foncé	peu abondant rouge foncé	peu abondant rouge foncé	très peu abondant rouge foncé	
Composition du précipité { V <sup>2</sup> O <sub>5</sub> %	non analysé quantité insuffisante.				85,33	85,67	85,63	85,67	85,98	85,78	non analysé	
N H <sub>3</sub> %					5,21	5,31	5,34	5,27	5,26	5,33		

REMARQUES.-

1°- Pour les numéros 1 et 2, il ne se produit aucun précipité immédiat, une très faible quantité d'acide acétique colore donc simplement la solution en jaune par suite de la formation d'un peu de bivanadate.

2°- On observe dans les capsules 3 et 4 l'apparition d'une très petite proportion de trivanadate, mais les liqueurs ne laissent rien déposer par refroidissement. Ceci prouve que presque tout le métavanadate est transformé en bivanadate soluble. Il est clair que les taux d'acidification correspondants, sont les plus favorables à la préparation de ce bivanadate.

3°- On voit dans les colonnes 5, 6, 7 et 8 se former une quantité abondante d'un précipité, qui est le même dans les 4 cas, comme le montre l'analyse. La proportion d'acide acétique n'influe donc pas sur la nature de ce corps.

4°- Ce précipité est soluble dans l'acide acétique, et nous voyons sa proportion diminuer dans les colonnes 9, 10 et 11, en présence d'un milieu plus acide. Mais cette solubilité est faible puisqu'il n'est pas entièrement soluble dans une solution à 66 % d'acide acétique, comme le montre l'expérience de la colonne 11.

5°- La proportion du précipité qui se forme, est relativement faible, et ne correspond pas à la totalité du métavanadate dis sous ; toutes les eaux-mères recueillies sont d'ailleurs fortement colorées en jaune orange, couleur typique des solutions de bivanadate. Il est donc clair que 2 composés prennent naissance sous l'action de l'acide acétique. L'un soluble, reste dans les eaux-mères, tandis que l'autre se précipite ; les proportions relatives de ces deux corps , varient suivant le taux d'acidification.

Nous connaissons maintenant le taux d'acidification le plus favorable à la formation du bivanadate; les colonnes 3 et 4 du tableau V, nous indiquent qu'une proportion de 3 à 4 % d'acide acétique doit être employée; il reste à préciser quel est le meilleur moyen pour isoler le bivanadate de la solution où il a pris naissance. Nous essayons deux procédés : la précipitation par l'alcool et la cristallisation par concentration.

Nous préparons 200 grammes de solution de bivanadate, comme nous venons de l'indiquer, et nous en faisons deux parties. L'une est évaporée dans le vide en présence de soude, l'autre est additionnée de 150 grammes d'alcool à 90°

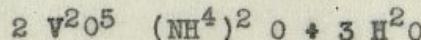
À - Le précipité produit par l'alcool, après lavage et séchage, est analysé. Les résultats trouvés sont très voisins de ceux de la première analyse citée plus haut :  $V2O_5$  77,8  $NH_3$  7,62.

Nous constatons toujours que le produit obtenu avec l'alcool, donne des chiffres un peu supérieurs à ceux qu'indique le calcul théorique. Ce fait pourrait s'expliquer de la façon suivante : il est possible que l'addition de l'acide acétique ne transforme pas intégralement en bivanadate, tout le métavanadate dissoit, et que l'alcool précipite une petite quantité de ce dernier sel (1) qui se mélangerait au bivanadate.

La teneur en  $V2O_5$  du métavanadate étant sensiblement la même que celle du bivanadate, la proportion de  $V2O_5$  ne se trouve pas changée. Au contraire, la quantité d'ammoniac étant double dans le premier sel, la présence de celui-ci dans le bivanadate tend à augmenter la proportion d'ammoniaque dans ce composé.

Nous essayons alors de purifier le produit précipité par l'alcool en le dissolvant dans la plus petite quantité d'eau possible, filtrant la solution, et concentrant dans le vide jusqu'à cristallisation. S'il y a vraiment du métavanadate qui s'y trouve mélangé, celui-ci, très peu soluble ne se dissoudra pas d'une façon appréciable.

Après trois jours, nous recueillons de beaux cristaux rouges, que nous séchons grossièrement. Ces cristaux sont alors pulvérisés et séchés à poids constant dans le vide en présence de soude. Les chiffres trouvés à l'analyse correspondent cette fois à la composition



	<u><math>V_2O_5</math></u>	<u><math>NH_3</math></u>
Trouvé	77,2	7,46
Calculé	77,44	7,23

(1)

Comme le bivanadate, le métavanadate est insoluble dans l'alcool.

B - La solution acétique, préparée suivant les indications de la colonne 4 du Tableau V, est évaporée dans le vide; elle laisse déposer de très beaux cristaux rouges très volumineux. Ceux-ci séchés sur du papierfiltre, dégagent une forte odeur d'acide acétique. Nous les mettons dans le vide en présence de soude, dans l'espoir de les débarrasser de l'excès d'acide acétique. Mais deux jours après, ils ont jauni, et sont devenus opaques. Aussi préférions-nous les redissoudre dans l'eau et faire cristalliser la solution par concentration dans le vide. Les cristaux ainsi obtenus présentent une composition tout à fait analogue à celle indiquée à la fin du paragraphe précédent.

En résumé, voici la technique qui nous paraît la meilleure pour obtenir du bivanadate pur :

#### Préparation du Bivanadate pur -

Préparer une solution saturée à l'ébullition de métavanadate, y ajouter 4 % d'acide acétique, filtrer s'il se forme quelques flocons rouges. Verser dans la solution refroidie environ deux fois son volume d'alcool à 90. Laisser la précipitation s'effectuer pendant un quart d'heure environ. Recueillir et laver le précipité à l'alcool à 90°, laisser la précipitation s'effectuer pendant 1/4 d'heure environ. Recueillir et laver le précipité à l'alcool, jusqu'à ce que l'alcool de lavage ne renferme plus trace d'acide acétique, l'essorer complètement, le dissoudre dans la plus petite quantité d'eau possible (environ 4 fois son poids d'eau), filtrer la solution et la concentrer dans le vide sulfurique jusqu'à cristallisation.

Ces faits étant connus, on peut se demander si l'acide acétique est seul capable de réaliser la formation de bivanadate ou si au contraire, d'autres acides organiques peuvent conduire au même résultat. L'expérience montre que l'acide salicylique, et l'acide benzoïque, agissent comme l'acide acétique.

#### Essai avec l'acide salicylique -

20 grammes de métavanadate sont dissous à l'ébullition dans 300 cc. d'eau et 30 gr. d'acide salicylique sont ajoutés à la solution bouillante. (Ces proportions correspondent environ à 3 molécules-grammes d'acide pour une de sel)

Par refroidissement, l'acide salicylique en excès cristallise abondamment. La bouillie ainsi formée, de couleur verdâtre, est essorée à la trompe, on obtient environ 240 cc. de liqueur verte. L'addition de 500 cc. d'alcool à 90° à cette liqueur détermine un abondant précipité.

pité orange qui est soigneusement lavé à l'alcool, jusqu'à élimination complète d'acide salicylique, puis séché à poids constant dans le vide en présence de soude. L'analyse montre que ce produit est bien du bivanadate à 3 H<sub>2</sub>O.

#### Essai avec l'acide benzoïque.

Une opération identique à la précédente est alors faire avec de l'acide benzoïque, dans la proportion de 8 gr. d'acide pour 5 gr. de métavanadate. Tout se passe exactement comme dans le cas précédent et on obtient aussi du bivanadate à 3 H<sub>2</sub>O.

On peut en conclure que le métavanadate est susceptible de se transformer en bivanadate, sous des influences variées soit par l'action de la chaleur comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, soit par l'action de divers acides organiques. (1)

## Chapitre II.

### ETAT D'HYDRATATION DU BIVANADATE

Nous avons vu que l'analyse conduit à penser que le bivanadate cristallisé en solution aqueuse est le sel à 3 H<sub>2</sub>O. Pour vérifier son état d'hydratation nous opérons de la façon suivante :

6 gr. de bivanadate cristallisé, séché à l'air libre, sont divisés en trois parties, que nous pesons dans des cristallisoirs munis d'un couvercle rodé. L'un des échantillons est mis dans un dessicatateur ordinaire à soude, le second dans le vide en présence de soude, le troisième dans le vide sulfurique. Le tableau suivant résume les observations faites :

---

(1)

Dans la pratique, l'acide acétique est le plus commode à employer, car l'acide benzoïque et surtout l'acide salicylique donnent, avec l'alcool employé pour la précipitation, des éthers à odeur très marquée, dont le bivanadate retient des traces qui lui communiquent une odeur aromatique.

Tableau VI.

## DESHYDRATATION du BIVANADATE

	NAOH		Vide NAOH		Vide $SO_4H_2$	
Prise d'essai initiale	2,0515		2,1015		1,9855	
Temps	Poids obtenu	Perte en millg.	Poids obtenu	Perte en millg.	Poids obtenu	Perte en millg.
24 H.	2,0505	10			1,9275	58
96 H.	2,0505	10	2,091	10,5	1,8325	153
120 H.	2,0505	10	2,088	13,5	1,8205	165
144 H.			2,0820	19,5	1,8125	173
192 H.			2,0820	19,5	1,8125	175
Perte totale %		0,48		0,92		8,72

Il peut paraître étonnant que le pouvoir deshydratant de la soude et celui de l'acide sulfurique soient si différents. Quand la soude吸吸 de l'eau, il se forme en surface une solution saturée, dont la tension de vapeur d'eau est loin d'être nulle. Pour vérifier ce fait nous avons mis de la soude, ayant servi à des dessications dans le vide, et partiellement hydratée, dans le vide sulfurique. Après 240 heures elle a perdu 7,2 % de son poids. La soude est donc un agent de dessication assez peu puissant. Mais on l'utilisera avantageusement, pour priver un produit d'une petite quantité d'eau d'interposition, sans toucher aux molécules d'eau de cristallisation, que l'acide sulfurique peut absorber, dans le cas de bivanadate par exemple.

L'examen de ce tableau montre que la soude a enlevé seulement un peu d'eau d'interposition, alors qu'en présence d'acide sulfurique, le bivanadate a perdu 8,72 % de son poids. On doit retrancher de ce chiffre 0,92 % que nous considérons comme de l'eau d'interposition, ce qui le réduit à 7,80 %. Pour comprendre ce que représente cette perte, il suffit de la comparer aux pertes théoriques calculées ci-dessous :

Perte d'eau du bivanadate à 3 H<sup>2</sup>O et 2 H<sup>2</sup>O

	(la perte d'une molécule d'eau correspond à 3,78 %
1°- <u>Pour le sel à 3H<sup>2</sup>O</u>	{ la perte de 2 molécules d'eau correspond à 7,65 %
	{
	(la perte de 3 molécules d'eau correspond à 11,48 %
2°- <u>Pour le sel à 2H<sup>2</sup>O</u>	{ la perte de 1 molécule d'eau correspond à 3,98 %
	{ la perte de 2 molécules d'eau correspond à 7,96 %

Une perte de 7,80 %, d'après ce tableau, correspond à une perte de 2 H<sup>2</sup>O, aussi bien pour le sel à 3 H<sup>2</sup>O, que pour l'hydrate à 2 H<sup>2</sup>O aux erreurs d'expérience près. Mais l'analyse indique une composition qui se rapproche beaucoup de celle du bivanadate à 3 H<sup>2</sup>O, il est donc logique de conclure que le sel étudié est bien l'hydrate à 3 H<sup>2</sup>O.

Il reste à vérifier si la dessication dans le vide sulfurique n'a fait perdre à cet hydrate que de l'eau, et non pas en même temps de l'ammoniac. Or, l'analyse du produit desséché lui assigne la composition suivante : V<sub>2</sub>O<sup>5</sup> - 83,78 % NH<sub>3</sub> 7,70 %, qui est précisément celle du bivanadate à 1 H<sup>2</sup>O. Nous résumons dans le tableau suivant les résultats trouvés comparativement aux chiffres théoriques :

- 142 -

	Trouvé		Calculé		
	<u>NH<sub>3</sub></u>	<u>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></u>	<u>NH<sub>3</sub></u>	<u>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></u>	
Bivanadate cristallisé de sa solution aqueuse	7,51	77,96	{ anhydre	8,17	87,5
Produit desséché dans le vide sulfurique	7,70	83,78	Bivanadate) (à1H <sup>2</sup> O	7,83	83,87
			) (à2H <sup>2</sup> O	7,5	80,53
			) (à3H <sup>2</sup> O	7,23	77,44

L'examen de ce tableau nous permet de conclure que le bivanadate cristallisé en solution aqueuse avec 3 molécules d'eau, et qu'il existe un autre hydrate à 1H<sup>2</sup>O stable dans le vide sulfurique à la température ordinaire.

Le bivanadate à 1H<sup>2</sup>O, desséché dans la vide sulfurique est alors mis pendant 72 heures dans le vide phosphorique, sans qu'il subisse une perte de poids appréciable. Cet hydrate à 1H<sup>2</sup>O est donc également stable dans le vide phosphorique à la température ordinaire.

SOLUBILITE DU BIVANADATE D'AMMONIUM

Une des propriétés les plus intéressantes du bivanadate étant sa grande solubilité dans l'eau, nous déterminons cette solubilité à la température ordinaire.

10 gr. de bivanadate sont mis dans un tube à essai avec 30 gr. d'eau, et soumis à l'agitation mécanique. Puis nous faisons le dosage de la solution limpide, prélevée après repos d'un quart d'heure, comme il a été indiqué au sujet de la solubilité du métavanadate. Voici les résultats trouvés :

Temps d'agitation en minutes.	Poids de V <sup>205</sup> en grammes.	Poids de solution en grammes.	Solubilité pour 1000 exprimée en bivanadate.
30	I. ( 0,804 II ( 0,909	3,740 4,273	27,54 27,38
60	I ( 0,791 II ( 0,612	3,610 2,810	28,25 28,11
90	I ( 0,673 II ( 0,751	3,120 3,490	27,82 27,76

La saturation est donc beaucoup plus rapide que dans le cas du métavanadate, et se trouve déjà réalisée après une demi-heure d'agitation. La solubilité s'élève à 28 gr. pour 100 environ à 16°.

Avant de terminer ce paragraphe concernant le bivanadate, nous ferons encore une remarque à son sujet, qui tend à montrer la faible stabilité de ce corps. L'étude de la tension de dissociation du métavanadate nous a déjà montré que le bivanadate sec est peu stable. (Voir page 26) Le sel, e, solution concentrée, fait preuve également d'instabilité, et tend à se transformer spontanément en trivanadate;

Le tube contenant la solution saturée, ayant servi à déterminer la solubilité (il renfermait encore environ 10 cc. de cette solution, et une petite quantité de sel en excès) fut bouché et conservé.

Environ deux mois après, nous remarquions qu'un dépôt cristallin s'était formé sur les parois; recueillant

ce dépôt ainsi que la poudre située au fond du tube, nous avons été surpris de constater qu'il était presque insoluble dans l'eau. Ce produit séché, et analysé, avait une composition très voisine de celle du trivanadate anhydre dont nous parlerons plus loin.

Ainsi donc, non seulement le bivanadate dissous, mais aussi le sel solide qui se trouvait au sein de la solution s'était spontanément transformé en trivanadate.

#### PREPARATION DU TRIVANADATE D'AMMONIUM

Le trivanadate à 2 H<sup>2</sup>O se forme par addition d'acide acétique à une solution, saturée à l'ébullition de métavanadate, en employant environ 3 m-olécules-grammes d'acide pour une de métavanadate, ce qui correspond environ à un taux d'acidité de 10 % en poids. (1)

On recueille le précipité sur un filtre, on l'essore à la trompe, on le lave jusqu'à ce que les eaux-mères ne renferment plus d'acide acétique (le produit étant faiblement soluble, l'eau de lavage passe toujours légèrement colorée en jaune). On sèche alors le produit à poids constant dans le vide en présence de soude.

Le trivanadate à 2 H<sup>2</sup>O, se présente sous forme d'une poudre amorphe, de couleur rouge foncé, terne. Au microscope on distingue des masses informes de couleur brun-rouge agglomérées en paquets, très homogènes.

Il est pratiquement insoluble dans l'eau. Quant on l'agit dans un tube à essai avec de l'eau, celle-ci prend une teinte rougeâtre et devient louche, par suite des particules très fines qu'elle tient en suspension; mais par centrifugation, le liquide redevient incolore.

Le trivanadate est alors soumis à l'action du vide sulfurique pour vérifier son état d'hydratation. Après un séjour de 48 heures dans le dessicateur, le produit est à poids constant et a perdu 5,86 % de son poids. Or, la perte théorique du trivanadate à 2 H<sup>2</sup>O est de : 2, 83 % pour une molécule d'eau perdue, et 5, 83 pour 2 molécules.

Il semble donc bien que nous nous trouvions en présence du trivanadate à 2 H<sup>2</sup>O.

L'analyse du produit desséché confirme bien cette hypothèse, et donne les chiffres suivants : V<sup>2</sup>O<sub>5</sub> - 90,74 % NH<sub>3</sub> - 5,62 %, qui correspondent bien à la composition du trivanadate anhydre.

(1)

Voir tableau 5, page 35.

L'aspect du trivanadate anhydre est exactement le même que celui du trivanadate à 2 H<sub>2</sub>O dont il provient.

Il existe un troisième trivanadate décrit par Ditte, c'est la variété jaune cristallisée.

Il est très facile de le préparer en faisant bouillir une solution aqueuse de bivanadate. Le mode opératoire suivant nous paraît le plus facile à appliquer :

La solution est placée dans un ballon que l'on chauffe au moyen d'un bain de chlorure de calcium. Dès qu'elle commence à bouillir, le trivanadate se précipite abondamment et bientôt de violents soubresauts se produisent. On sépare alors par filtration, la poudre cristalline de trivanadate, et la solution mère est portée de nouveau à l'ébullition. Une deuxième précipitation s'effectue. Le produit est recueilli sur le même filtre, et les eaux-mères sont une troisième fois encore soumises à l'ébullition.

Après cette troisième précipitation, elles ne retiennent presque plus rien en solution, et leur couleur est devenue jaune clair. Les trois précipités formés dans ces conditions sont identiques. Il suffit de les laver soigneusement à l'eau distillée et de les sécher dans le vide, en présence de soude. On obtient une poudre cristalline jaune rouge, d'un très bel aspect.

Au microscope, on distingue des lames minces, octogonales, d'une pâle, très bien cristallisées.

L'analyse de ce produit donne les résultats suivants, que nous comparons aux chiffres théoriques du trivanadate anhydre (3 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O) :

	<u>NH<sub>3</sub></u>	<u>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></u>
Trouvé	5,65	90,88
Théorique	5,68	91,32

Il est donc permis de conclure que le produit obtenu est bien du trivanadate anhydre.

En résumé, nous avons obtenu trois variétés de trivanadate :

le trivanadate jaune cristallisé de Ditte,  
un trivanadate rouge à 2 H<sub>2</sub>O,  
un trivanadate rouge anhydre.

Ces deux derniers n'avaient pas encore été signalés.

-46-

## Chapitre III.

## ACTION des ACIDES MINERAUX sur le METAVANADATE.

Nous étudions l'action de l'acide azotique, de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique, dans des conditions d'expérience identiques à celles que nous avons indiquées pour l'acide acétique.

## I. ACTION de l'ACIDE AZOTIQUE

Une solution aqueuse de métavanadate, saturée à l'ébullition est filtrée bouillante, et répartie dans une série de capsules numérotées de 1 à 5 ; puis nous y versons des quantités croissantes d'acide, calculées pour correspondre à un rapport déterminé de molécules-grammes entre l'acide et le sel dissous. Les précipités qui se forment dans les trois premières capsules sont essorés à la trompe, lavées, séchées dans le vide à poids constant, et analysées. Voici les résultats de l'analyse :

Numéro de la capsule	$V^2O_5$	$NH_3$
1	84,7	2, 83
2	86,44	2,12
3	88,35	2,01

On remarque que le dépôt N° 3 est peu abondant.

Dans les capsules 4 et 5, aucun précipité ne se forme, mais les solutions prennent une couleur jaune d'or. Nous les portons à l'ébullition pendant quelques minutes. La liqueur N° 4 donne lieu à une abondante précipitation d'un produit qui ressemble aux précédents, et dont l'analyse indique la composition suivante :  $V^2O_5$  - 88,36  $NH_3$  2,09

La solution N° 5 après 10 minutes d'ébullition laisse déposer quelques flocons rouges, qu'il est impossible de recueillir.

Le tableau suivant résume cette expérience :

Tableau VIII.

- 47 -

## ACTION de l'ACIDE AZOTIQUE sur la SOLUTION de METAVANADATE.

Numéro des capsules	1	2	3	4	5
Volume de solution saturée de $\text{VO}_5\text{NH}_4^+$	700	350cc	180	180	180
Quantité d'acide en cc.	34	44,5	29	37	74
Rapport des molécules grammes					
$\frac{\text{VO}_5\text{NH}_4^+}{\text{NO}_3\text{H}}$	<del>2</del> $\frac{1}{2}$	<del>3</del> $\frac{1}{3}$	<del>4</del> $\frac{1}{4}$	<del>5</del> $\frac{1}{5}$	<del>10</del> $\frac{1}{10}$
Résultat observé	précipité abondant	id.	précipité peu abondant	solution	
$\text{V}_2\text{O}_5$ % En gr.	84,7	86,44	88,35	88,36	
$\text{NH}_3$ %	2,83	2,12	2,01	2,09	

Ces résultats montrent que les produits provenant de l'action de l'acide azotique sur le métavanadate sont des vanadates acides d'ammonium, non définis dont la composition varie suivant le taux d'acidité du milieu où il se forme.

Cette conclusion étant contraire à l'opinion admise jusqu'ici à ce sujet (1), il est essentiel de démontrer que l'ammoniac contenu dans ce produit fait bien partie de la molécule et ne correspondant pas simplement à une petite quantité d'eau-mère, chargée de nitrate d'ammonium, qui prend naissance dans la réaction.

Pour cela, 20 grammes de métavanadate sont dissous dans 350 cc. d'eau à l'ébullition, puis additionnés de 44 cc. 5 d'acide azotique légèrement dilué, préalablement titré; cette quantité correspond à 3 molécules-grammes d'acides pour une de sel. Il se dépose un précipité rouge sang surmonté d'une liqueur jaune d'or, que nous faisons bouillir 2 minutes pour compléter la précipitation. Nous versons alors le liquide et le précipité dans un vase à décantation de 1 litre. La solution mère est éliminée par décantation, puis nous faisons 4 lavages avec un litre d'eau chaque fois. Chaque lavage comporte deux agitations du précipité, avec repos intermédiaire, pour le rendre aussi efficace que possible. Nous remarquons que les eaux de lavage sont légèrement colorées en jaune d'or (2).

A partir du troisième lavage, le précipité se dépose mal, et après le quatrième, nous le recueillons sur un filtre et lavons à la trompe avec deux litres d'eau, versés très lentement. Ces eaux de lavage sont fortement colorées en jaune.

Enfin, une partie du précipité est prélevée et soumise à un lavage, par décantation et centrifugation, répété 15 fois. Vers la fin de l'opération, il est difficile d'obtenir une liqueur limpide et les dernières eaux retiennent une faible quantité d'une suspension d'aspect colloidal.

Pour démontrer avec plus de précision que le précipité lavé ne retient pas traces d'eaux-mères, comme celles-ci renferment du nitrate d'ammonium, il suffit de prouver que le produit est exempt d'acide azotique.

La recherche de l'acide azotique par l'acide sulfureux et le cuivre est négative.

Considérant cette méthode comme insuffisamment sensible, nous opérons sur la solution résiduelle provenant du dosage d'ammoniac dans le produit, par distillation. Cette

(1)

Ditte prépare l'acide vanadique hydraté par action de l'acide azotique sur le métavanadate.

(2)

Toutes les eaux provenant du lavage de ce précipité sont conservées séparément et étudiées un peu plus loin.

solution contient du vanadate de soude, et éventuellement du nitrate de soude, s'il se trouve dans le produit de l'acide azotique.

100 cc. de solution sont concentrés au volume de 25 cc. et nous y recherchons alors l'acide azotique par le réactif sulfo-phénique; la réaction est négative. Af

Afin de contrôler ce résultat, une partie du précipité est chauffée à l'ébullition avec de la lessive de soude, après addition préalable de 5 cc. d'une solution de nitrate d'ammonium à 1 % (soit 0,gr. 05 de nitrate). La liqueur donne alors avec le réactif sulfo-phénique une coloration jaune caractéristique.

Dans ces conditions, on peut admettre que le précipité ne renferme pas d'acide azotique, et que les eaux-mères ont été entièrement éliminées. Le produit soumis à ces lavages méthodiques, est donc bien un sel ammoniacal, comme le montre l'expérience décrite au début de ce paragraphe.

## II. ACTION de l'ACIDE SULFURIQUE

Nous faisons agir l'acide sulfurique, dans les mêmes conditions que l'acide azotique, mais en employant une solution diluée au 1/6 environ, afin d'éviter une action trop brutale de l'acide concentré. Un titrage indique qu'elle renferme 35 % d'acide sulfurique. Les capsules au nombre de 5, renferment chacune 5 gr. de métavanadate en solution.

Il se forme un abondant précipité rouge dans les deux premières solutions, un très faible dans la troisième et les deux dernières prennent une teinte jaune foncé sans rien laisser déposer.

Les deux premiers précipités recueillis et lavés ont la composition suivante :

	<u>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></u>	<u>NH<sub>3</sub></u>
Précipité N° 1	86,59	2,20
" N° 2	87,64	2,21

Les eaux-mères portées à l'ébullition donnent lieu à un nouveau dépôt. D'autre part, l'ébullition de la solution N° 4 détermine la formation d'un volumineux précipité.

-50-

Celle du N° 5, ne donne rien.

L'analyse de ces divers produits donne les résultats suivants :

<u>Précipités provenant des solutions</u>	<u>V<sup>2</sup>O<sub>5</sub></u>	<u>NH<sub>3</sub></u>
N° 1	86,12	2,33
N° 2	87,9	2,31
N° 3	87,46	2,33
N° 4	88,35	2,21

Il est donc évident que les vanadates acides résultant de l'action de l'acide sulfurique sont un peu solubles dans cet acide, et que leur solubilité croît avec le taux d'acidité du milieu où ils se forment.

Dans les capsules 1 et 2, presque tout le vanadate acide se précipite, les eaux-mères n'en retiennent qu'une faible quantité. Dans la capsule 3, au contraire, les eaux-mères retiennent en solution la plus grande partie du produit. Dans les capsules 4 et 5, il reste entièrement dissous, et la liqueur 5, la plus concentrée en acide, est aussi la plus stable, et ne laisse rien déposer par ébullition.

Voici un tableau qui résume cette expérience :

( Tableau IX, page 51 )

- 51 -

Tableau IX.

## ACTION de l'ACIDE SULFURIQUE sur la SOLUTION de METAVANADATE.

Numéro des capsules	1	2	3	4	5
Quantité d'acide en cc.	7,5	14,7	21,45	35	70,3
Rapport des molécules grammes					
$\text{VO}_5\text{NH}_2$	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>
$\text{SO}_4\text{H}_2$	1	2	3	5	10
Aspect observé	Péripipité abondant	Précipité abondant	Précipité très faible	Solution	
$\text{V}_2\text{O}_5$ % en gr.	86,59	87,64			
$\text{NH}_3$ %	2,20	2,23			
Précipités obtenus par l'ébullition des solutions mères					
$\text{V}_2\text{O}_5$	86,12	87,9	87,46	88,35	
$\text{NH}_3$	2,33	2,31	2,23	2,21	

Ce tableau montre que l'action de l'acide sulfurique aboutit à la formation de vanadates acides, faiblement ammoniacaux, dont la composition varie avec la quantité d'acides employés. L'acide sulfurique agit donc d'une façon tout à fait comparable à l'acide azotique.

Les vanadates acides ainsi obtenus, sont de produits pulvérulents, de couleur rouge, ou brun rougeâtre, peu solubles dans l'eau. Examinés au microscope, ils apparaissent constitués par des fragments amorphes, mais leur aspect est absolument homogène.

Ce caractère d'homogénéité, joint à cette particularité que leur composition n'est pas fixe, leur teneur en acide vanadique croissant avec la richesse en acide minéral de la solution dont ils proviennent, nous conduit à supposer que ces corps sont des solutions solides d'acide vanadique dans un vanadate d'ammonium.

On peut objecter à cette hypothèse, que les produits dont il s'agit, ont été soumis à des lavages très prolongés, et que l'eau de lavage est toujours colorée en jaune d'or. Il est donc possible qu'ils subissent une dissociation, avec perte plus ou moins forte d'acide vanadique, qui modifierait leur composition. Les essais suivants montrent qu'il n'en est rien, la coloration de l'eau de lavage étant due simplement à une faible solubilité du produit.

Nous préparons, d'après les indications de la colonne N° 2 du Tableau IX, une certaine quantité de précipité, que nous recueillons sur un filtre, après un premier lavage sommaire par décantation. Nous lavons alors jusqu'à ce que l'eau ne renferme plus de sulfate d'ammonium, et le lavage du produit pur est alors poursuivi en employant des volumes égaux d'eau distillée, chaque portion de 50 cc. étant recueillie séparément.

15 lavages fractionnaires sont ainsi effectués, et après le cinquième, le dixième, et le quinzième, une petite quantité de précipité est prélevée, desséchée et analysée. Les trois analyses donnent des résultats tout à fait comparables entre eux.

Nous essayons aussi de doser l'ammoniac et l'acide vanadique dans les eaux de lavage, mais leur dilution est telle que l'acide vanadique ne peut pas être dosé, quant à l'ammoniac, la quantité trouvée est de l'ordre de 1 millig. dans 50 cc., et ce chiffre est trop faible pour qu'on puisse en tenir compte.

Cependant le fait que trois parties du même précipité, ayant subi des lavages inégaux, ont une composition identique, tend à prouver qu'il ne se dissocie pas, mais se dissout en très faible quantité dans l'eau, puisque celle-ci se trouve légèrement colorée, et qu'on peut y caractériser l'acide vanadique, et l'ammoniaque.

III - ACTION de l'ACIDE CHLORHYDRIQUE  
sur la solution de métavanadate.

---

Nous faisons agir l'acide chlorhydrique sur la solution de métavanadate saturée à l'ébullition dans les mêmes conditions que l'acide azotique et l'acide sulfurique, c'est à dire, en proportions croissantes, par rapport à une molécule-gramme de sel dissous.

Nous opérons dans trois capsules contenant chacune 100 gr. de solution.

Dans les capsules 1 et 2, se forme un précipité rouge très abondant, et le liquide se prend en gelée. Dans la capsule N° 3, le précipité moins volumineux est surmonté d'un liquide jaune clair, et nous constatons qu'il s'en dégage une faible odeur de chlore.

Les précipités sont recueillis, lavés, séchés et analysés. Tous trois renferment du chlore nettement caractérisable par le réactif de Villiers.

Ce sont des poudres, de couleur brun noir, contenant des parcelles agglomérées en petits fragments très durs. Le produit N° 3 présente un aspect très hétérogène au microscope. On y voit des parties brunes et des masses indistinctes de couleur verdâtre.

Le tableau suivant résume les résultats de cette expérience:

( Tableau N° X, page 54 )

Tableau X.

- 54 -

## ACTION de l'ACIDE CHLORHYDRIQUE sur la SOLUTION de METAVANADATE.

Numéro des capsules	1	2	3
Quantité d'acide en grammes	6	15	30
Rapport des molécules grammes			
$\frac{VO_3}{HCl} \frac{NH_4}{}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{10}$
Aspect des précipités	rouge très abondant le liquide se prend en gelée	rouge très abondant.	précipité abondant surmonté d'un liquide jaune pâle.
$V_2O_5$ 0,5 % en gr.	80,38	84,53	$\begin{cases} 88,33 \\ 79,80 \\ 75,12 \end{cases}$
$NH_3$	2,79	2,93	$\begin{cases} 3,77 \\ 3,07 \end{cases}$

Nous remarquons que les analyses du N° 3 donnent des chiffres très dissemblables ce qui s'explique par l'hétérogénéité du précipité. Il est clair qu'en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique, des phénomènes de réduction sont intervenus, car  $V_2O_5$  est un oxydant énergique, et des combinaisons chlorées des oxydes inférieurs de vanadium ( $V_2O_4$ ) par exemple, ont pris naissance, ce qui explique la présence des particules verdâtres ; les sels de  $V_2O_4$  étant verts.

En résumé, l'action de l'acide chlorhydrique, conduit à l'obtention de produits non définis, renfermant du chlore, de l'acide vanadique et de l'ammoniaque. En présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique, il se produit des réductions, et on obtient un mélange très hétérogène qui n'a pas de composition fixe.

## CONCLUSIONS .

Les recherches que nous venons de rapporter nous ont conduis aux conclusions suivantes :

1°- Nous avons défini les conditions de préparation du métavanadate d'ammonium, dans un état de pureté satisfaisant, en partant soit d'acide vanadique pur, soit d'un produit commercial impur.

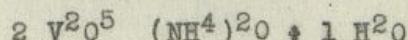
2°- Nous avons déterminé la densité de ce sel qui est égale à 2, 326 , et sa courbe de solubilité dans l'eau.

3°- De l'étude de la décomposition par la chaleur du métavanadate d'ammonium, il résulte que :

A - Le sel sec se transforme dans le vide, et dans des limites précises de température, en trivanadate anhydre; c'est là un nouveau mode de formation de ce corps.

B - En solution aqueuse, il se décompose à l'ébullition en bivanadate très soluble, et ce bivanadate se transforme lui-même en trivanadate anhydre, dans des conditions d'expérience que nous avons établies.

4°- Nous avons mis en évidence l'existence de deux hydrates du bivanadate :  $2 V^{20} (NH_4)_2O + 3 H_2O$



ce dernier n'avait pas encore été signalé.

5°- Nous avons pu isoler 3 variétés différentes de trivanadate: Un trivanadate jaune anhydre -  $3 V^{20} (NH_4)_2O$   
Un trivanadate rouge anhydre  $3 V^{20} (NH_4)_2O$   
Un trivanadate rouge hydraté  $3 V^{20} (NH_4)_2O + 2 H_2O$  .

Ces deux derniers composés n'étaient pas connus jusqu'ici.

6°- Les acides décomposent le métavanadate en solution aqueuse, en donnant naissance à des vanadates acides définis, ou à des mélanges suivant les cas.

A - Acides organiques -

Les acides salicylique et benzoïque, donnent du bivanadate à 3 H<sub>2</sub>O. L'acide acétique, produit simultanément deux sels définis : le bivanadate à 3 H<sub>2</sub>O, le trivanadate à 2 H<sub>2</sub>O.

B - Acides minéraux -

Les acides sulfurique et azotique quelles que soient les conditions et les proportions expérimentales adoptées, ont donné naissance non pas à de l'acide vanadique pur hydraté, comme on le pensait jusqu'ici, mais à des produits contenant des proportions variables V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et NH<sub>3</sub>, que nous croyons être des solutions solides d'acide vanadique dans un vanadate d'ammonium.

L'acide chlorhydrique donne naissance à des produits non définis, renfermant de l'acide vanadique, de l'ammoniaque, du chlore, et des produits de réduction de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

