

CHIMIE MINÉRALE. — *Doubles décompositions entre les halogénures d'étain, arsenic, antimoine, bismuth, silicium, titane.* Note de M. T. KARANTASSIS, présentée par M. G. Urbain.

P. Walden (1) a constaté que lorsqu'on cherche à déterminer le poids moléculaire de  $I^4Sn$  dans  $Br^3As$ , les résultats obtenus montrent qu'il se produit une réaction augmentant le nombre des molécules. Il peut y avoir ionisation, dissociation ou double décomposition; nous avons cherché à isoler les produits formés pour vérifier laquelle de ces hypothèses est la vraie.

Les premiers essais ont montré qu'il ne saurait s'agir d'une dissociation qui aurait libéré de l'iode, immédiatement reconnaissable à sa couleur. D'autre part on peut réunir les deux autres possibilités en admettant une ionisation réciproque suivie d'une double décomposition. Ce dernier phénomène doit toutefois être total, c'est-à-dire se poursuivre dans la molécule jusqu'au remplacement des 4I de  $I^4Sn$  par 4Br, car une étude de V. Auger (2) a montré qu'il n'existe pas de composés halogénés mixtes de l'étain tels que  $I^xBr^{4-x}Sn$ .

La réaction devait être ainsi :  $4Br^3As + 3I^4Sn = 4I^3As + 3Br^4Sn$ . On l'a vérifié comme suit : le mélange des substances est chauffé dans un petit ballon à distiller dans un bain de nitrates alcalins fondus; pour éviter l'action de l'air on opère dans un courant de  $CO_2$ . On recueille d'abord la portion qui passe de  $220^\circ$  à  $240^\circ$ , puis celle qui passe au-dessus jusqu'à  $310^\circ$ . Les deux distillats déposent des cristaux qui ont été isolés et analysés; ceux de la première portion ont donné :

		Calculé pour $I^3As$ .	
As pour 100 .....	17,18	16,44	
» .....	74,9	83,5	
Sn » .....	1,52	»	
Br » .....	6,4	»	

La partie liquide était formée par le bromure stannique qu'on a identifié par son point d'ébullition. La deuxième portion a cristallisé sans fournir de partie liquide, et sa composition était celle de  $I^3As$  contenant 2,48 pour 100 de Br provenant d'un peu de  $Br^4Sn$ .

(1) P. WALDEN, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, 29, 1902, p. 371.

(2) V. AUGER, *Comptes rendus*, 149, 1909, p. 860.

La double décomposition peut être considérée comme étant très avancée dans le sens  $\rightarrow$  mais toutefois incomplète.

Il était à prévoir que ce genre de réactions ne serait pas spécial aux deux composés étudiés, mais que le phénomène de double décomposition serait tout à fait général avec les halogénures des métaux du groupe de l'arsenic, et ceux des métaux du groupe de l'étain : c'est pourquoi nous avons poursuivi cette étude avec les dérivés halogénés de l'antimoine et du bismuth d'une part, de l'étain, du silicium, du zirconium, du titane, d'autre part.

*Trichlorure d'arsenic et iodure stannique.* — En opérant comme précédemment, on obtient une portion de tête passant entre  $115^{\circ}$ - $134^{\circ}$ , formée d'un liquide fumant à l'air et coloré en violet par une trace d'iode : c'est du  $\text{Cl}^4\text{Sn}$ . Le résidu ne distille qu'à  $345^{\circ}$  : c'est du  $\text{I}^3\text{As}$ . Un second essai effectué avec un excès de  $\text{Cl}^3\text{As}$ , en employant poids égaux des composés, a montré qu'il y avait environ 42 pour 100 de  $\text{Cl}^4\text{Sn}$  dans la première portion et 48 pour 100 de  $\text{I}^3\text{As}$  dans la seconde. Pour contrôler si la réaction est réversible, on a fait un essai en faisant réagir  $\text{I}^3\text{As}$  sur  $\text{Cl}^4\text{Sn}$ , molécule à molécule. Le premier distillat a donné un mélange contenant 54 pour 100 de  $\text{Cl}^3\text{As}$  et 46 pour 100  $\text{Cl}^4\text{Sn}$ . La pesée des produits formés a montré que c'est  $\text{I}^4\text{Sn}$  qui prédomine : en effet, avec  $9^{\text{g}}, 12$  de  $\text{I}^3\text{As}$  et  $3^{\text{g}}, 9$   $\text{Cl}^4\text{Sn}$ , on a isolé  $7^{\text{g}}, 62$  de  $\text{I}^4\text{Sn}$  pur au lieu de  $9^{\text{g}}, 4$  qui seraient formés si la réaction était totale.

*Trichlorure d'antimoine et iodure stannique.* — En opérant avec les quantités théoriques, la réaction  $4\text{Cl}^3\text{Sb} + 3\text{I}^4\text{Sn} = 4\text{I}^3\text{Sb} + 3\text{Cl}^4\text{Sn}$  est portée dans le sens  $\rightarrow$  et l'on isole facilement le  $\text{Cl}^4\text{Sn}$  formé; toutefois elle n'est pas totale, car il distille en même temps  $\text{Cl}^3\text{Sb}$  dans la proportion d'environ 34 pour 100 dans la portion de tête.

*Pentachlorure d'antimoine et iodure stannique.* — Comme il fallait s'y attendre, on observe une vive réaction des composants : il se dépose de l'iode formé d'après  $2\text{Cl}^5\text{Sb} + \text{I}^4\text{Sn} = 2\text{Cl}^3\text{Sb} + \text{Cl}^4\text{Sn} + 2\text{I}$ ; en outre la double décomposition observée plus haut se produit avec l'excès de  $\text{I}^4\text{Sn}$  et  $\text{Cl}^3\text{Sb}$ .

*Chlorure de bismuth et iodure stannique.* — La double décomposition est totale dans le sens de la formation de  $\text{I}^3\text{Bi}$ . On s'en est assuré en constatant que le système inverse  $\text{I}^3\text{Bi}$  et  $\text{Cl}^4\text{Sn}$  ne réagit absolument pas; on distille dans la première fraction tout le  $\text{Cl}^4\text{Sn}$  employé.

*Chlorure de plomb et iodure stannique.* — Là encore la réaction est totale dans le sens de la formation de  $\text{I}^3\text{Pb}$ .

*Tétrachlorure de titane et iodure stannique.* — Il ne se produit aucune

réaction entre ces composés, mais si l'on opère inversement, c'est-à-dire en faisant réagir  $I^4Ti$  et  $Cl^4Sn$ , il se produit une vive réaction accompagnée d'échauffement notable, et l'échange des halogènes est complet avec formation de  $I^4Sn + Cl^4Ti$ .

Ces premiers essais nous montrent que l'échange de I contre Br ou Cl s'effectue toujours lorsque l'iode est combiné à l'élément dont le caractère métalloïdique est le plus accentué et que la réaction est d'autant plus complète que les éléments sont plus caractérisés l'un comme métal, l'autre comme métalloïde. Cette conclusion sera vérifiée par l'étude des doubles décompositions qui auront lieu avec les dérivés halogénés du zirconium et du thorium.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage de petites quantités de potassium.* Note de MM. MAURICE DELAVILLE et PAUL CARLIER, présentée par M. Gabriel Bertrand.

La méthode de dosage que nous décrivons repose sur la précipitation du potassium à l'état de nitrite de cobalt et de potassium et sur le dosage du cobalt de ce nitrite.

Le technique utilisée est la suivante :

Dans un tube à centrifuger cylindro-conique d'une capacité de  $10^{cm^3}$  on met une quantité exactement mesurée de la solution potassique, on ajoute de 4 à  $5^{cm^3}$  du réactif nitro-cobaltique, préparé au moment de l'usage en mélangeant :

$4^{cm^3}$  d'une solution renfermant 50 $^g$  de nitrate de cobalt,  $25^{cm^3}$  d'acide acétique et  $100^{cm^3}$  d'eau distillée, et  $20^{cm^3}$  d'une solution contenant 120 $^g$  de nitrite de sodium et  $180^{cm^3}$  d'eau distillée.

Après une demi-heure de contact, on centrifuge à grande vitesse pendant 10 minutes, on décante le liquide surnageant en le siphonnant doucement de façon à ne pas entraîner de précipité; on lave à l'eau distillée ce précipité, on centrifuge à nouveau et l'on répète la série d'opérations ci-dessus jusqu'à ce que l'eau de lavage soit parfaitement incolore; en général trois à quatre lavages suffisent.

Après le dernier lavage, on dissout à chaud le précipité dans  $2^{cm^3}$  d'acide chlorhydrique, on verse cette solution dans une capsule de porcelaine, on la neutralise à l'ammoniac, puis on précipite le cobalt par addition de  $2^{cm^3}$