

supérieur à m (fig. 2). La chaleur nette d'adsorption $E_1 - E_L$, calculée par l'équation B. E. T. pour la première isotherme (1000 cal environ) est inférieure à celle obtenue pour les suivantes (1600 cal). C'est l'inverse qui se produit pour les alumines (2 400 et 1600 cal). Cependant, l'adsorption permanente intervient dès le début de la première isotherme : par dégazage à partir de $x = 0,4$, on obtient déjà pour m_x une fraction importante de m .

L'adsorption permanente ne modifie pas sensiblement la grandeur de la surface : l'adsorption de vapeur organique après un cycle de vapeur d'eau fournit généralement une valeur de 10 % inférieure à celle obtenue avec la même vapeur sur la surface initiale.

Puisque l'adsorption physique intervient seule à partir du second cycle, il est possible d'utiliser celui-ci pour la détermination de la surface spécifique en prenant pour origine sur l'axe des y le point d'ordonnée m . Les valeurs concordent avec celles obtenues à partir des mêmes isothermes par l'application de la théorie de la condensation capillaire ou à partir d'isothermes de $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, C_6H_6 ou C_6H_{12} effectuées après un cycle de vapeur d'eau. Il convient de remarquer toutefois que la surface ainsi mesurée peut n'être pas identique à la surface initiale.

Récemment, Kiselev et Smirnova (1) ont étudié l'adsorption de la vapeur d'eau sur des gels d'alumine calcinés. Ils ont observé un décalage progressif des isothermes avant l'obtention d'un cycle reproductible et concluent à l'impossibilité de mesurer les surfaces spécifiques au moyen des isothermes de vapeur d'eau.

En ne tenant compte sur les isothermes publiées par ces auteurs que de l'adsorption physique du cycle reproductible, on obtient des valeurs de la surface voisines de celles calculées par eux à partir des isothermes de méthanol.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'acide amidosulfonique sur l'iodure d'ammonium. Préparation du triiodure d'ammonium.* Note (*) de MM. **TRIPHON KARANTASSIS** et **PAUL SAKELLARIDIS**, présentée par M. Paul Pascal.

En étudiant l'action de l'acide amidosulfonique sur les iodures alcalins de Cs, Rb, K et Na, on a trouvé (1) que dans tous les cas cet acide agit comme oxydant et transforme ces iodures en triiodures du type I_3M .

Nous avons étudié de la même manière l'action de l'acide amidosulfonique

(1) *Zhur. Fiz. Khim.*, 23, 1949, p. 1018.

(*) Séance du 18 février 1952.

(1) P. SAKELLARIDIS, *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. 610.

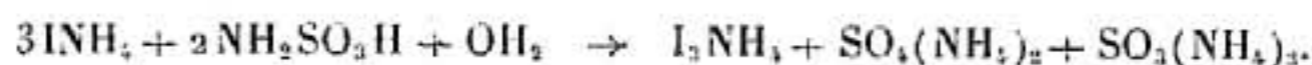
sur l'iodure d'ammonium. Nous avons constaté que d'une façon analogue l'acide amidosulfonique conduit à la formation de triiodure d'ammonium.

Si dans une solution concentrée d'iodure d'ammonium, on ajoute un excès d'acide amidosulfonique, elle brunit et cette coloration est atteinte plus rapidement si l'on opère à chaud. Par évaporation, des cristaux bleu noir prismatiques se déposent. Ces cristaux ont habituellement une forme tabulaire; stables à l'air sec, ils deviennent déliquescents à l'air humide. Quand on les chauffe, ils ne fondent pas, mais ils libèrent de l'iode en même temps qu'ils se couvrent d'une couche d'iodure d'ammonium.

L'analyse a montré que ces cristaux correspondent à la formule I_3NH_4 .

| | I_2 %. | NH_3 %. |
|----------------------------------|----------|-----------|
| Trouvé..... | 95,03 | 4,03 |
| | 95,17 | 4,16 |
| Valeur théorique I_3NH_4 | 95,48 | 4,26 |

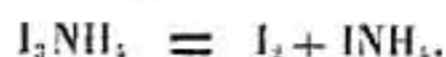
Par conséquent la réaction qui a lieu entre l'acide amidosulfonique et l'iodure d'ammonium est la suivante :



On a constaté l'existence de sulfate et de sulfite d'ammonium dans les produits de la réaction.

Les cristaux de triiodure d'ammonium sont très solubles dans l'alcool, l'éther et le benzène. Il est par conséquent possible d'obtenir le triiodure d'ammonium plus aisément, si l'on traite par l'éther ou le benzène la solution obtenue par l'action de l'acide amidosulfonique sur l'iodure d'ammonium. Par évaporation de l'extrait étheré ou benzénique les cristaux de triiodure d'ammonium se déposent.

La dissolution du triiodure d'ammonium dans l'eau s'accompagne d'une dissociation qui met de l'iode en liberté. On a déterminé le pourcentage d'iode libre et l'on a trouvé 63,61 %. Par conséquent la dissociation de I_3NH_4 en solution a lieu selon la réaction pratiquement totale



En effet le pourcentage d'iode libéré calculé selon la réaction ci-dessus est de 66,66 %.

La solubilité du I_3NH_4 dans l'eau augmente en présence d'iodure de potassium. Nous avons remarqué que la température (au-dessous de 30°C) et la concentration n'influencent pas la dissociation de I_3NH_4 . Dans tous les cas le pourcentage d'iode libre est constant. Dans les tableaux suivants nous donnons les résultats obtenus en étudiant par l'hyposulfite la teneur de l'iode libre en fonction de la concentration et de la température.

Les mêmes résultats ont été obtenus avec les mêmes solutions même après six mois d'abandon.

| Quantité employée en cm ³ de la solution de I ₂ NH ₄ . | Quantité d'eau ajoutée en cm ³ . | Quantité de S ₂ O ₃ Na ₂ 0,1 N en cm ³ . | Quantité employée en cm ³ de la solution de I ₂ NH ₄ . | Température de la solution à titrer. | Quantité de S ₂ O ₃ Na ₂ 0,1 N en cm ³ . |
|---|---|--|---|--------------------------------------|--|
| 20 | — | 1,2 | 30 | 15° | 1,8 |
| 20 | 10 | 1,2 | 30 | 20 | 1,8 |
| 20 | 20 | 1,2 | 30 | 25 | 1,8 |
| 20 | 30 | 1,2 | 30 | 28 | 1,8 |
| 20 | 50 | 1,2 | 30 | 30 | 1,8 |
| 20 | 100 | 1,2 | | | |

CHIMIE MINÉRALE. — *Paramètres cristallins et constitution des spinelles mixtes Fe₂O₃γ—Co₃O₄*. Note de MM. **JACQUES ROBIN** et **JACQUES BÉNARD**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une récente Note (1) nous avons indiqué les limites des domaines de stabilité des solutions solides à structure de spinelle Fe₂O₃γ—Co₃O₄ en fonction de la composition et de la température. Nous avons montré antérieurement (2) la possibilité d'obtenir ces solutions solides dans un état métastable, à des températures peu élevées (vers 300° C) et avons cherché à déterminer par la diffraction des rayons X les variations de leur paramètre cristallin en fonction de la composition. Ces mesures étaient assez peu précises, à cause de l'état de cristallisation médiocre des échantillons, qui donnaient des anneaux de Debye-Scherrer flous. La possibilité qui nous a été offerte depuis lors d'obtenir aux hautes températures et dans certaines limites de composition ces solutions solides dans un état stable et bien cristallisé, nous a permis d'en déterminer les paramètres avec une précision bien supérieure, à l'aide de la méthode des diagrammes en retour avec étalon.

La courbe de variation des paramètres en fonction de la composition, représentée dans la figure (courbe 1) comprend deux branches distinctes dont le point de rencontre correspond à la composition du ferrite de cobalt Fe₂CoO₄ (33,3 % Co).

1. La branche correspondant aux teneurs inférieures à 33,3 % Co est déterminée par trois points expérimentaux, correspondant respectivement à l'oxyde Fe₂O₃γ pur ($a=8,320 \text{ \AA}$), à la phase intermédiaire renfermant 30 % Co et au ferrite de cobalt ($a=8,374 \text{ \AA}$) qui sont pratiquement alignés. L'absence de points expérimentaux dans l'intervalle 0 — 30 % Co est due à l'impossibilité d'obtenir des systèmes monophasés bien cristallisés dans ce domaine de composition.

2. La branche correspondant aux teneurs supérieures à 33,3 % Co, définie

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 734.

(2) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1830.