Sur le mécanisme des réactions dans l'eau régale et dans les systèmes analogues à base d'acide bromhydrique ou d'acide iodhydrique

Autor(en): **Briner, E.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **2 (1920)**

PDF erstellt am: **24.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-742557

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

COMPTE RENDU DES SÉANCES

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE DE GENÈVE

Séance du 12 février 1920.

E. Briner. Le mécanisme des réactions dans l'eau régale. — Brun. Recherches du thallium dans différents minéraux.

Prof. E. Briner. — *Sur le mécanisme des réactions dans l'eau régale et dans les systèmes analogues à base d'acide bromhydrique ou d'acide iodhydrique.*

Dans une publication antérieure[1], l'auteur a précisé le mécanisme des réactions qui s'accomplissent dans le mélange acide nitrique-acide chlorhydrique. En opérant en tube scellés, ces réactions aboutissent à l'établissement d'un équilibre. Lorsque les acides sont assez concentrés, il se produit un système à trois phases, une phase gazeuse et deux phases liquides, qui présente tous les caractères d'un système monovariant. Aux températures de 0° et de 20° les pressions d'équilibre (mesurées par un manomètre à air comprimé) sont respectivement de 2,8 et 5 atm. Le dégagement du chlore et du chlorure de nitrosyle répond donc à une réaction endothermique. Dans ces conditions, le chlorure de nitrosyle, qui constitue en partie la phase liquide inférieure, coexiste en équilibre avec la phase aqueuse et ne réagit plus sur elle.

Le mélange acide bromhydrique a donné lieu aux mêmes phénomènes : établissement d'un système équilibré monovariant, mais pressions d'équilibres plus faibles (à 0° et 16° respect. $^1/_4$ et

[1] Briner, E., *C. R.*, t. 162, p. 387 (1916).

$^1/_2$ atm.). C'est le brome, qui, comme le chlore, assure la réversibilité en régénérant les corps initiaux par oxydation des produits de réduction de l'acide nitrique.

En revanche le mélange acide nitrique-acide iodhydrique n'a pas conduit à l'établissement d'un système monovariant, car les pressions réalisées varient beaucoup suivant les proportions des deux acides composant le mélange. Cette différence s'explique par les propriétés de l'iode qui est transformé en acide iodique par l'acide nitrique, avec production de gaz NO. Les pressions supérieures obtenues (20 atm. et plus) sont attribuables précisément à la formation de ce gaz.

M. Brun fait une communication *sur la recherche du thallium dans différents minéraux et roches.*

La méthode a été de rechercher tout d'abord le thallium au moyen de l'analyse spectrale, en utilisant pour cela une flamme très chaude : acétylène et oxygène.

Le thallium peut se déceler ainsi directement dans les silicates placés dans la flamme. Ce métal a été constaté dans un très grand nombre de minéraux. En Suisse, dans les sulfo-arseniures du Binnenthal. Les micas, et en particulier les lépidolites, contiennent très souvent ce métal rare.

Le résultat le plus intéressant a été donné par la constatation de thallium dans les émanations volcaniques des volcans de l'Atlantique, du Pacifique et de la Méditerranée. Les quantités de métal rare étaient suffisantes pour pouvoir être isolées par la voie de la chimie ordinaire et se sont élevées parfois jusqu'à un 1000me. Dans les sels des fumerolles, il était accompagné par le bore, le lithium et les sels ammoniacaux ordinaires volcaniques.

Séance du 23 avril 1920.

S. Posternak. — Le dosage de petites quantités d'acide phosphorique. — P. Wenger et E. Kaplan. La séparation de l'iridium et du platine. — E. Briner et R. Jonas. La stabilisation de l'acide nitreux.

M. S. Posternak expose ses recherches sur le dosage des petites quantités d'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate de baryum et montre qu'il est possible de déterminer, par cette

méthode pondérale, avec une grande précision, des quantités de P de l'ordre de fractions de mg, si l'on prend soin de précipiter le sel correspondant d'ammonium en milieu *purement sulfurique* ou *azotique*.

Dans le premier cas, qui est le plus général, on précipite à chaud, en présence de 1 cc d'acide sulfurique concentré et d'au moins 5 % de *sulfate* d'ammonium, par une solution de molybdate d'ammonium à 10 %. Le phosphomolybdate d'ammonium transformé en sel de baryte, correspond à la formule.

$$4\,[PO^4(MoO^4)^{12}]^2\,Ba^{27} + SO^4(MoO^4)^8\,Ba^9$$

et le facteur par lequel il faut multiplier son poids pour obtenir le P cherché est de **0,00739**.

Dans le deuxième cas, qui s'applique spécialement au dosage des phosphates minéraux à côté des composés organiques du phosphore (éthers phosphoriques), on précipite, vers 15°, en présence d'au moins 5 % de *nitrate* d'ammonium, par la liqueur molybdique ordinaire.

La composition du sel barytique, dans ce cas, s'exprime par la formule

$$8\,[PO^4(MoO^4)^{12}]^2\,Ba^{27} + (MoO^4)^4\,Ba^4$$

et le facteur est de **0,00786.**

L'analyse des phosphomolybdates d'ammonium correspondants conduit aux formules :

$$8\,PO^4(MoO^3)^{12}(NH^4)^3 + SO^4(MoO^3)^8(NH^4)^2$$

et

$$16\,PO^4(MoO^3)^{12}(NH^4)^3 + NO^3(MoO^3)^4NH^4$$

qui prouvent qu'il s'agit là des composés complexes, où le phosphomolybdate est combiné avec du sulfo- ou du nitromolybdate.

En comparant entre eux les trois dérivés de l'acide molybdique, on constate que l'acide phosphorique tribasique fixe $12^{mol}\,MoO^3$, l'acide sulfurique bibasique 8^{mol} et l'acide azotique monobasique 4^{mol}. Les choses se comportent comme si l'acide molybdique se trouvait, en milieu acide, à l'état *tétramolybdique*, et se combinait, sous cette forme, avec les oxhydriles de tous les acides minéraux en présence.

La constitution de l'acide phosphomolybdique répondrait

donc bien à la formule hypothétique, proposée jadis par Kehrmann,

$$PO[(MoO^3)^4OH]^3 + aq$$

et non pas $[H^4P(Mo^2O^7)^6]H^3$, adoptée par quelques auteurs à la la suite des considérations théoriques de Miolati.

P. Wenger et Kaplan. — *A propos de le séparation de l'Iridium et du Platine.*

Le but de ce travail, exécuté au laboratoire de chimie analytique de l'Université, a été, non pas de chercher des méthodes nouvelles, mais de préciser, dans les méthodes existantes, les conditions de séparation quantitative de ces deux métaux qui se trouvent presque toujours alliés, soit dans le minerai de platine, soit dans les alliages industriels.

MM. Wunder, Thuringer et Holtz, dans de précédents travaux, ont fixé très exactement la marche à suivre dans une analyse de platine brut, sans cependant élucider complètement le problème de l'iridium et du platine, c'est pourquoi nous pensons que cette étude aura quelque intérêt.

Il existe maintenant quatre méthodes principales de séparation, à savoir :

1. Méthode à l'eau régale diluée.
2. Méthode électrolytique.
3. Méthode au bioxyde de sodium.
4. Méthode au chlorure lutéo-cobaltique $[Co(NH_3)^6]Cl_3$.

Nous résumons ici l'étude de la première de ces méthodes.

Cette séparation du platine et de l'iridium par l'eau régale diluée est la plus simple et peut s'adapter directement à l'analyse des platines naturels et des alliages.

Lorsque dans une analyse complète on se trouve en présence du cas platine-iridium, on précipite d'abord ces deux métaux par une solution saturée de chlorure d'ammonium ; on obtient ainsi le chloroplatinate et le chloroiridate d'ammonium ($(NH_4)^2PtCl_6$ — $(NH_4)^2IrCl_6$), que l'on calcine en courant d'hydrogène pour obtenir les *mousses* de platine et d'iridium. C'est alors qu'en traitant ces mousses par l'eau régale diluée (1 : 5) on dissout le platine, l'iridium reste comme résidu.