

Chapitre 28

Produits chimiques inorganiques; composés inorganiques ou organiques de métaux précieux, d'éléments radioactifs, de métaux des terres rares ou d'isotopes

Considérations générales

Sauf disposition contraires, le Chapitre 28 ne comprend que des éléments chimiques isolés (corps simples) ou des composés de constitution chimique définie présentés isolément.

Un composé de constitution chimique définie présenté isolément est une substance constituée par une espèce moléculaire (covalente ou ionique, notamment) dont la composition est définie par un rapport constant entre ses éléments et qui peut être représentée par un diagramme structural unique. Dans un réseau cristallin, l'espèce moléculaire correspond au motif répétitif.

Les éléments d'un composé de constitution chimique définie présenté isolément se combinent dans des proportions caractéristiques précises déterminées par la valence des différents atomes en présence et par la manière dont les liaisons entre ces atomes doivent s'effectuer. Lorsque la proportion de chaque élément est invariable et caractéristique de chaque composé, elle est dite stoechiométrique.

Le rapport stoechiométrique de certains composés est parfois légèrement modifié en raison de lacunes ou d'insertions dans le réseau cristallin. Ces composés sont dits alors quasi stoechiométriques et peuvent être classés en tant que composés de constitution chimique définie présentés isolément, à condition que ces modifications n'aient pas été apportées délibérément.

A) Composés de constitution chimique définie.

(Note 1 du Chapitre)

Restent compris dans le Chapitre 28 les composés de constitution chimique définie contenant des impuretés et les mêmes composés en solution aqueuse.

Le terme impuretés s'applique exclusivement aux substances dont la présence dans le composé chimique distinct résulte exclusivement et directement du procédé de fabrication (y compris la purification). Ces substances peuvent résulter de l'un quelconque des éléments intervenant au cours de la fabrication, et qui sont essentiellement les suivants:

- a) matières de départ non converties.
- b) impuretés se trouvant dans les matières de départ.
- c) réactifs utilisés dans le procédé de fabrication (y compris la purification).
- d) sous-produits.

Il convient toutefois de noter que ces substances ne sont pas toujours considérées comme des impuretés autorisées au titre de la Note 1 a). Lorsque ces substances sont délibérément laissées dans le produit en vue de le rendre apte à des emplois particuliers plutôt qu'à son emploi général, elles ne sont pas considérées comme des impuretés dont la présence est admissible.

Sont, par contre, exclues du Chapitre 28, les solutions autres qu'aqueuses de ces composés, hormis le cas où elles constitueraient un mode de conditionnement usuel et indispensable, exclusivement motivé par des raisons de sécurité ou par les nécessités du transport, étant entendu que la présence du solvant ne doit pas rendre le produit apte à des emplois particuliers plutôt qu'à son emploi général. C'est ainsi que l'oxychlorure de car-

bone dissous dans le benzène, l'ammoniac dissous dans l'alcool et l'alumine en dispersion colloïdale sont exclus du Chapitre 28 et classés au n° 3824. Les dispersions colloïdales relèvent d'ailleurs, d'une manière générale, du n° 3824, à moins qu'elles ne soient couvertes par une position plus spécifique.

Les éléments chimiques isolés et les composés qui, suivant les règles qui précèdent, sont considérés comme étant de constitution chimique définie, peuvent être additionnés d'un stabilisant, pourvu que celui-ci soit indispensable à leur conservation ou à leur transport (par exemple, le peroxyde d'hydrogène stabilisé à l'acide borique reste compris dans le n° 2847, mais le peroxyde de sodium associé à des catalyseurs pour servir à produire le peroxyde d'hydrogène est exclu du Chapitre 28 et classé au n° 3824).

Sont également à considérer comme stabilisants les substances qui sont ajoutées à certains produits chimiques afin de les maintenir dans leur état physique initial, à la condition que la quantité ajoutée ne dépasse pas celle nécessaire à l'obtention du résultat recherché et que cette addition ne modifie pas le caractère du produit de base et ne le rende pas apte à des emplois particuliers plutôt qu'à son emploi général. Les produits du présent Chapitre peuvent notamment, au bénéfice des dispositions qui précèdent, être additionnés de substances antiagglomérantes. Les produits auxquels ont été ajoutées des substances hydrophobes en sont en revanche exclus, une telle addition modifiant les caractéristiques du produit initial.

Sous réserve que cette addition ne les rende pas aptes à des emplois particuliers plutôt qu'à leur emploi général, les produits de ce Chapitre peuvent également être additionnés:

- a) d'une substance antipoussiéreuse (huile minérale ajoutée à certains produits chimiques toxiques afin d'éviter le dégagement de poussières au cours de leur manipulation, par exemple);
- b) d'un colorant destiné à faciliter l'identification des produits ou ajouté pour des raisons de sécurité à des produits chimiques dangereux ou toxiques (arsénate de plomb du n° 2842, notamment) afin de servir de repère ou d'avertissement pour les personnes qui manipulent ces produits. Sont en revanche exclus les produits additionnés de substances colorantes à des fins autres que celles indiquées ci-dessus. Tel est le cas du gel de silice additionné de sels de cobalt, destiné à servir d'indicateur du degré d'humidité (n° 3824).

B) Distinction entre les composés des Chapitres 28 et 29.

(Note 2 du Chapitre)

Parmi les composés contenant du carbone, seuls ceux qui sont indiqués ci-après relèvent du Chapitre 28 et des positions suivantes:

- 2811 - Oxydes de carbone.
Cyanure d'hydrogène, hexacyanoferrate d'hydrogène (II) et hexacyanoferrate d'hydrogène (III).
Acides isocyanique, fulminique, thiocyanique, cyanomolybdique et autres acides cyanogéniques simples ou complexes.
- 2812 - Oxyhalogénures de carbone.
- 2813 - Sulfure de carbone.
- 2831 - Dithionites et sulfoxydates stabilisés par des matières organiques.
- 2836 - Carbonates et peroxocarbonates de bases inorganiques.

- 2837 - Cyanures simples, oxycyanures et cyanures complexes de bases inorganiques (hexacyanoferrates (II), hexacyanoferrates (III), nitrosylpentacyanoferrates (II), nitrosylpentacyanoferrates (III), cyanomanganates, cyanocadmates, cyanochromates, cyanocobaltates, cyanonickelates, cyanocuprates, etc.).
- 2842 - Thiocarbonates, sélénicarbonates et tellurocarbonates; séléniocyanates et tellurocyanates; tétrathiocyanodiamminochromates (reineckates) et autres cyanates complexes de bases inorganiques.
- 2843 - Composés inorganiques ou organiques:
à
2846 1. De métaux précieux
2. D'éléments radioactifs.
3. D'isotopes.
4. Des métaux des terres rares, de l'yttrium ou du scandium.
- 2847 - Peroxyde d'hydrogène, solidifié avec de l'urée, stabilisé ou non.
- 2849 - Carbures (binaires, borocarbures, etc.), à l'exclusion des carbures d'hydrogène.
- 2852 - Composés inorganiques ou organiques du mercure, de constitution chimique définie ou non, à l'exclusion des amalgames.
- 2853 - Oxysulfure de carbone.
Halogénures de thiocarbonyle.
Cyanogène et ses halogénures.
Cyanamide et ses dérivés métalliques (à l'exclusion de la cyanamide calcique, même pure. - Voir Chapitre 31).

Tous les autres composés du carbone sont exclus du Chapitre 28.

C) Produits repris au Chapitre 28 même dans les cas où ils ne constituent ni des éléments ni des composés de constitution chimique définie.

La règle d'après laquelle les éléments et les composés ne peuvent être compris dans le Chapitre 28 que pour autant qu'ils sont de constitution chimique définie comporte des exceptions. Ces exceptions, qui résultent de la Nomenclature elle-même, portent notamment sur les produits suivants:

- 2802 - Soufre colloïdal.
- 2803 - Noirs de carbone.
- 2807 - Oléum.
- 2808 - Acides sulfonitriques.
- 2809 - Acides polyphosphoriques.
- 2813 - Trisulfure de phosphore.
- 2818 - Corindon artificiel.
- 2821 - Terres colorantes contenant en poids 70 % ou plus de fer combiné, évalué en Fe_2O_3 .
- 2822 - Oxydes de cobalt du commerce.
- 2824 - Minium et mine orange.

- 2828 - Hypochlorite de calcium du commerce.
- 2830 - Polysulfures.
- 2831 - Dithionites et sulfoxylates stabilisés par des matières organiques.
- 2835 - Polyphosphates.
- 2836 - Carbonate d'ammonium du commerce contenant du carbamate d'ammonium.
- 2839 - Silicates des métaux alcalins du commerce.
- 2842 - Aluminosilicates.
- 2843 - Métaux précieux à l'état colloïdal
- Amalgames de métaux précieux
- Composés inorganiques ou organiques de métaux précieux.
- 2844 - Eléments radioactifs, isotopes radioactifs, ou composés (inorganiques ou organiques) et mélanges contenant ces substances.
- 2845 - Autres isotopes et leurs composés inorganiques ou organiques.
- 2846 - Composés, inorganiques ou organiques, de métaux des terres rares, de l'yttrium, ou du scandium ou de mélanges de ces métaux.
- 2848 - Phosphures.
- 2849 - Carbures.
- 2850 - Hydrures, nitrures, azotures, siliciures et borures.
- 2852 - Composés inorganiques ou organiques du mercure, à l'exclusion des amalgames.
- 2853 - Air liquide et air comprimé.
Amalgames autres que de métaux précieux - voir la rubrique n° 2843 ci-dessus.

D) Exclusion du Chapitre 28 de certains éléments chimiques et de certains composés inorganiques non mélangés.

(Notes 3 et 8 du Chapitre)

Certains éléments chimiques et certains composés inorganiques de constitution chimique définie, présentés isolément, relèvent dans tous les cas, même s'ils sont purs, d'autres Chapitres que le Chapitre 28.

On peut citer les exemples suivants:

- 1) *Certains produits du Chapitre 25 (en particulier le chlorure de sodium et l'oxyde de magnésium).*
- 2) *Certains sels inorganiques du Chapitre 31 (à savoir, le nitrate de sodium, le nitrate d'ammonium, les sels doubles de sulfate d'ammonium et de nitrate d'ammonium, le sulfate d'ammonium, les sels doubles de nitrate de calcium et de nitrate d'ammonium, les sels doubles de nitrate de calcium et de nitrate de magnésium, le dihydrogénéorthophosphate d'ammonium et l'hydrogénéorthophosphate diammonique (phosphates*

- mono et diammoniques) ainsi que le chlorure de potassium, qui relève cependant dans certains cas des n^{os} 3824 ou 9001).*
- 3) *Le graphite artificiel du n^o 3801.*
 - 4) *Les pierres gemmes naturelles, synthétiques ou reconstituées, et les égrisés du Chapitre 71.*
 - 5) *Les métaux précieux et les métaux communs, ainsi que leurs alliages, des Sections XIV ou XV.*

Certains produits inorganiques non mélangés, tout en restant normalement compris dans le Chapitre 28, peuvent en être exclus lorsqu'ils sont présentés sous des formes ou des conditionnements particuliers ou encore lorsqu'ils ont été soumis à certains traitements laissant leur constitution chimique inchangée ().*

Il en est ainsi dans les cas suivants:

- a) *Produits propres aux usages thérapeutiques ou prophylactiques présentés sous forme de doses ou conditionnés pour la vente au détail (n^o 3004).*
- b) *Produits du genre de ceux utilisés comme luminophores (tungstate de calcium, par exemple) qui ont été traités en vue de les rendre luminescents (n^o 3206).*
- c) *Produits de parfumerie ou de toilette et cosmétiques (alun, par exemple) conditionnés pour la vente au détail en vue de ces usages (n^{os} 3303 à 3307).*
- d) *Produits à usage de colle ou d'adhésif (solution aqueuse de silicate de sodium, par exemple) conditionnés pour la vente au détail comme colles ou adhésifs d'un poids net n. 'excédant pas 1 kg (n^o 3506).*
- e) *Produits pour usages photographiques (thiosulfate de sodium, par exemple) dosés ou présentés sous conditionnement pour la vente au détail en vue de ces usages (n^o 3707).*
- f) *Produits insecticides (tétraborate de sodium, par exemple) présentés sous des formes ou emballages de vente au détail en vue de cet usage (n^o 3808).*
- g) *Produits extincteurs (acide sulfurique, par exemple) conditionnés sous forme de charges pour appareils extincteurs ou de grenades ou bombes (n^o 3813).*
- h) *Éléments chimiques, tels que silicium et sélénium, dopés en vue de leur utilisation en électronique, présentés sous forme de disques, plaquettes ou formes analogues (n^o 3818).*
- i) *Produits encrivores conditionnés dans des emballages de vente au détail (n^o 3824).*
- k) *Sels halogénés de métaux alcalins ou alcalino-terreux (fluorure de lithium ou de calcium, bromure ou bromo-iodure de potassium, etc.) présentés soit sous forme d'éléments d'optique (n^o 9001), soit sous forme de cristaux cultivés d'un poids unitaire égal ou supérieur à 2,5 g (n^o 3824).*

E) Produits susceptibles de rentrer dans deux ou plusieurs positions du Chapitre 28.

Voir la Note 1 de la Section VI pour les produits susceptibles de rentrer:

- a) Dans les n^{os} 2844 ou 2845 et dans une autre position du Chapitre 28.
- b) Dans les n^{os} 2843, 2846 ou 2852 et dans une autre position du Chapitre 28 (à l'exclusion des n^{os} 2844 et 2845).

Les acides complexes constitués par un acide des éléments non métalliques du Sous-Chapitre II et un acide contenant un élément métallique du Sous-Chapitre IV relèvent du n^o 2811 (voir la Note 4 du présent Chapitre). (Voir également la Note explicative de cette position).

Les sels doubles ou complexes non dénommés ni repris ailleurs sont classés au n^o 2842 (Voir la Note 5 du Chapitre 28 et la Note explicative du n^o 2842.).

(*) Ces exclusions ne visent pas les produits relevant normalement des n^{os} 2843 à 2846 et 2852 (voir les Notes 1 et 2 de la Section VI).

SOUS-CHAPITRE I

Éléments chimiques

Considérations générales

Les éléments chimiques ou corps simples sont les éléments non métalliques et les métaux. En général, ces éléments non métalliques sont compris dans le présent Sous-Chapitre, tout au moins sous certaines de leurs formes, tandis que nombre de métaux sont repris ailleurs: parmi les métaux précieux (Chapitre 71 ou n° 2843), les métaux communs (Chapitres 72 à 76 et 78 à 81), les éléments chimiques radioactifs et les isotopes radioactifs (n° 2844), les isotopes stables (n° 2845).

On trouvera ci-après, dans l'ordre alphabétique de leurs dénominations chimiques, la liste des divers éléments connus, avec l'indication de leur classement. Quelques éléments, comme l'antimoine, présentent à la fois certaines propriétés des métaux et des éléments non métalliques; l'attention est appelée sur leur classement dans la présente Nomenclature.

Élément	Symbole	Nombre atomique	Classement
Actinium	Ac	89	Élément radioactif (2844).
Aluminium	Al	13	Métal commun (Chapitre 76).
Américium	Am	95	Élément radioactif (2844).
Antimoine	Sb	51	Métal commun (8110).
Argent	Ag	47	Métal précieux (7106).
Argon	Ar	18	Gaz rare (2804).
Arsenic	As	33	Élément non métallique (2804).
Astate	At	85	Élément radioactif (2844).
Azote	N	7	Élément non métallique (2804).
Baryum	Ba	56	Métal alcalino-terreux (2805).
Berkélium	Bk	97	Élément radioactif (2844).
Béryllium	Be	4	Métal commun (8112).
Bismuth	Bi	83	Métal commun (8106).
Bore	B	5	Élément non métallique (2804).
Brome	Br	35	Élément non métallique (2801).
Cadmium	Cd	48	Métal commun (8107).
Calcium	Ca	20	Métal alcalino-terreux (2805).
Californium	Cf	98	Métal radioactif (2844).

Chapitre 28

Carbone	C	6	Elément non métallique (2803). Voir le n° 3801 pour le graphite artificiel.
Cérium	Ce	58	Métal de terre rare (2805).
Césium	Cs	55	Métal alcalin (2805).
Chlore	Cl	17	Elément non métallique (2801).
Chrome	Cr	24	Métal commun (8112).
Cobalt	Co	27	Métal commun (8105).
Cuivre	Cu	29	Métal commun (Chapitre 74).
Curium	Cm	96	Elément radioactif (2844).
Dysprosium	Dy	66	Métal de terre rare (2805).
Einsteinium	Es	99	Elément radioactif (2844).
Erbium	Er	68	Métal de terre rare (2805).
Etain	Sn	50	Métal commun (Chapitre 80).
Europium	Eu	63	Métal de terre rare (2805).
Fer	Fe	26	Métal commun (Chapitre 72).
Fermium	Fm	100	Elément radioactif (2844).
Fluor	F	9	Elément non métallique (2801).
Francium	Fr	87	Elément radioactif (2844).
Gadolinium	Gd	64	Métal de terre rare (2805).
Gallium	Ga	31	Métal commun (8112).
Germanium	Ge	32	Métal commun (8112).
Hafnium	Hf	72	Métal commun (8112).
Hélium	He	2	Gaz rare (2804).
Holmium	Ho	67	Métal de terre rare (2805).
Hydrogène	H	1	Elément non métallique (2804).
Indium	In	49	Métal commun (8112).
Iode	I	53	Elément non métallique (2801).
Iridium	Ir	77	Métal précieux (7110).
Krypton	Kr	36	Gaz rare (2804).
Lanthane	La	57	Métal de terre rare (2805).
Lawrencium	Lr	103	Elément radioactif (2844).

Chapitre 28

Lithium	Li	3	Métal alcalin (2805).
Lutétium	Lu	71	Métal de terre rare (2805).
Magnésium	Mg	12	Métal commun (8104).
Manganèse	Mn	25	Métal commun (8111).
Mendélévium	Md	101	Elément radioactif (2844)
Mercure	Hg	80	Métal (2805).
Molybdène	Mo	42	Métal commun (8102).
Néodyme	Nd	60	Métal de terre rare (2805).
Néon	Ne	10	Gaz rare (2804).
Neptunium	Np	93	Elément radioactif (2844).
Nickel	Ni	28	Métal commun (Chapitre 75).
Niobium	Nb	41	Métal commun (8112).
Nobélium	No	102	Elément radioactif (2844).
Or	Au	79	Métal précieux (7108).
Osmium	Os	76	Métal précieux (7110).
Oxygène	O	8	Elément non métallique (2804).
Palladium	Pd	46	Métal précieux (7110).
Phosphore	P	15	Elément non métallique (2804).
Platine	Pt	78	Métal précieux (7110).
Plomb	Pb	82	Métal commun (Chapitre 78).
Plutonium	Pu	94	Elément radioactif (2844).
Polonium	Po	84	Elément radioactif (2844).
Potassium	K	19	Métal alcalin (2805).
Praséodyme	Pr	59	Métal de terre rare (2805).
Prométhium	Pm	61	Elément radioactif (2844).
Protactinium	Pa	91	Elément radioactif (2844).
Radium	Ra	88	Elément radioactif (2844).
Radon	Rn	86	Elément radioactif (2844).
Rhénium	Re	75	Métal commun (8112).
Rhodium	Rh	45	Métal précieux (7110).

Rubidium	Rb	37	Métal alcalin (2805).
Ruthénium	Ru	44	Métal précieux (7110).
Samarium	Sm	62	Métal de terre rare (2805).
Scandium	Sc	21	Assimilé aux métaux de terres rares (2805).
Sélénium	Se	34	Élément non métallique (2804).
Silicium	Si	14	Élément non métallique (2804).
Sodium	Na	11	Métal alcalin (2805).
Soufre	S	16	Élément non métallique (2802). Voir le n° 2503 pour le soufre brut.
Strontium	Sr	38	Métal alcalino-terreux (2805).
Tantale	Ta	73	Métal commun (8103).
Technétium	Tc	43	Élément radioactif (2844).
Tellure	Te	52	Élément non métallique (2804).
Terbium	Tb	65	Métal de terre rare (2805).
Thallium	Tl	81	Métal commun (8112).
Thorium	Th	90	Élément radioactif (2844).
Thulium	Tm	69	Métal de terre rare (2805).
Titane	Ti	22	Métal commun (8108).
Tungstène	W	74	Métal commun (8101).
Uranium	U	92	Élément radioactif (2844).
Vanadium	V	23	Métal commun (8112).
Xénon	Xe	54	Gaz rare (2804).
Ytterbium	Yb	70	Métal de terre rare (2805).
Yttrium	Y	39	Assimilé aux métaux de terres rares (2805).
Zinc	Zn	30	Métal commun (Chapitre 79).
Zirconium	Zr	40	Métal commun (8109).

2801. Fluor, chlore, brome et iode

A l'exception de l'astate (n° 2844) cette position couvre les éléments non métalliques désignés sous le nom d'halogènes.

A. Fluor

Le fluor est un gaz faiblement coloré en jaune verdâtre, d'odeur piquante, dangereux à respirer, car il irrite les muqueuses, corrosif. Il est présenté à l'état comprimé dans des récipients en acier. C'est un élément très actif qui enflamme les matières organiques, en particulier le bois, les graisses ou les tissus.

On l'utilise pour la préparation de certains fluorures ou de dérivés fluorés organiques.

B. Chlore

Le chlore s'obtient surtout aujourd'hui par électrolyse des chlorures alcalins, notamment du chlorure de sodium.

Le chlore est un gaz jaune verdâtre, suffocant, corrosif, deux fois et demi aussi dense que l'air, légèrement soluble dans l'eau et facile à liquéfier. Il est habituellement transporté dans des bouteilles en acier, des réservoirs, des wagons-citernes ou des péniches.

Destructeur des colorants et des matières organiques, le chlore est utilisé pour la décoloration des fibres végétales (mais non des fibres animales) ou dans la préparation des pâtes de bois. Désinfectant et antiseptique, il sert à la stérilisation (verdunisation) des eaux. Enfin, il est employé dans la métallurgie de l'or, de l'étain ou du cadmium, dans la fabrication des hypochlorites, des chlorures de métaux, de l'oxychlorure de carbone, en synthèse organique (colorants artificiels, cires artificielles, caoutchoucs chlorés, etc.).

C. Brome

On peut obtenir le brome par l'action du chlore sur les bromures alcalins contenus dans les eaux-mères salines ou encore par électrolyse des bromures.

C'est un liquide rougeâtre ou brun foncé, très dense (3,18 à 0 °C), corrosif; il émet, même à froid, des vapeurs rouges suffocantes qui irritent les yeux. Il brûle la peau, en la colorant en jaune, et enflamme les substances organiques telles que la sciure de bois. Il est présenté dans des récipients en verre ou en poterie. Il est très peu soluble dans l'eau. Les solutions de brome dans l'acide acétique relèvent du n° 3824.

Il trouve son emploi dans la préparation des médicaments (sédatifs, par exemple) dans l'industrie des colorants organiques (préparation des éosines, des dérivés bromés de l'indigo, etc.), des produits photographiques (préparation du bromure d'argent), en métallurgie, pour obtenir des lacrymogènes (bromacétone), etc.

D. Iode

L'iode est extrait, soit des eaux-mères des nitrates de sodium naturels, traitées au gaz sulfureux ou à l'hydrogénosulfite de sodium, soit des algues marines, par séchage, incinération et traitement chimique de la cendre.

L'iode est un solide très dense (densité 4,95 à 0 °C), dont l'odeur rappelle à la fois celle du chlore et celle du brome; il est dangereux à respirer. Il se sublime à la température ambiante et colore en bleu l'empois d'amidon. Il est présenté en grumeaux ou en poudre grossière quand il est impur (fromage d'iode brut), en paillettes brillantes ou en cristaux prismatiques, grisâtres, à l'éclat métallique, quand il est purifié par sublimation (iode sublimé ou bisublimé); il est alors généralement emballé dans du verre jaune.

On l'emploie en médecine ou en photographie, pour la préparation des iodures, dans l'industrie des colorants (préparation de l'érythrosine, par exemple), pour la préparation de médicaments, comme catalyseur en synthèse organique, comme réactif, etc.

2802. Soufre sublimé ou précipité; soufre colloïdal**A. Soufre sublimé ou précipité**

Les soufres appartenant à ces deux catégories présentent, en général, un degré de pureté voisin de 99,5 %.

Le soufre sublimé, ou fleur de soufre, est obtenu par distillation lente d'un soufre brut ou impur, suivie d'une condensation sous forme solide (ou sublimation) à l'état de fines particules, très légères. Il est surtout utilisé en viticulture, dans l'industrie chimique ou pour la vulcanisation des caoutchoucs de haute qualité.

Est également compris ici, le soufre sublimé lavé, traité à l'eau ammoniacale pour éliminer l'anhydride sulfureux, et qui est utilisé en pharmacie.

Le soufre précipité repris ici est exclusivement obtenu par précipitation d'une solution de sulfure ou d'un polysulfure alcalin ou alcalino-terreux par de l'acide chlorhydrique. Il est plus divisé et d'un jaune plus pâle que le soufre sublimé; son odeur rappelle un peu celle de l'hydrogène sulfuré et il se détériore à la longue. Il est presque exclusivement utilisé en médecine.

Le soufre précipité de la présente position ne doit pas être confondu avec certains soufres de récupération (triturerés ou micronisés) dits précipités, qui relèvent du n° 2503.

B. Soufre colloïdal

Le soufre colloïdal provient de l'action du sulfure d'hydrogène sur une solution gélatinée de dioxyde de soufre. On peut encore l'obtenir par l'action d'un acide minéral sur le thiosulfate de sodium ou par pulvérisation cathodique. C'est une poudre blanche, qui fournit avec l'eau une émulsion (collo-soufre). Le soufre ne peut cependant se conserver dans cet état que s'il est additionné d'un colloïde protecteur (albumine ou gélatine), mais sa durée de conservation reste limitée.

La solution colloïdale ainsi préparée reste comprise ici. Comme toutes les dispersions colloïdales, la dispersion de soufre présente une grande surface libre et peut fixer les matières colorantes (adsorption); c'est, en outre, un antiseptique très actif, employé en médecine pour l'usage interne.

Bien qu'ils présentent parfois un degré de pureté élevé, sont exclus de la présente position les soufres bruts obtenus par le procédé Frasch, ainsi que les soufres raffinés (n° 2503).

2803. Carbone (noirs de carbone et autres formes de carbone non dénommées ni comprises ailleurs)

Le carbone est un élément non métallique solide.

La présente position couvre les autres catégories de carbone.

Les noirs de carbone proviennent de la combustion incomplète ou du cracking (par chauffage, ou bien à l'arc électrique ou à l'étincelle électrique) de matières organiques riches en carbone, telles que:

- 1) Gaz naturels, tels que le méthane (noir de gaz de pétrole), l'acétylène et les gaz anthracéniques (gaz carburés par l'anthracène). Le noir d'acétylène, très fin et très pur, provient de la décomposition brusque de l'acétylène comprimé provoquée par une étincelle électrique.
- 2) Naphtalène, résines, huiles (noirs de lampe).

Selon leur mode de fabrication, les noirs de gaz de pétrole sont également désignés sous l'appellation de noirs au tunnel ou de noirs au four.

Les noirs de carbone peuvent contenir des produits huileux à l'état d'impuretés.

Les noirs de carbone servent de pigment pour fabriquer les peintures, les encres d'imprimerie, les cirages, etc.; ils entrent dans la fabrication du papier carbone ou sont utilisés comme matière de charge dans l'industrie du caoutchouc.

N'entrent pas ici:

- a) *Le graphite naturel (n° 2504).*
- b) *Les charbons naturels constituant des combustibles solides (anthracite, houille, lignite), le coke, les agglomérés et le charbon de cornue (Chapitre 27).*
- c) *Certains pigments noirs minéraux du n° 3206 (noirs alu, noir de schiste, noir de silice, etc.).*
- d) *Le graphite artificiel et le graphite colloïdal ou semi-colloïdal (n° 3801 notamment).*
- e) *Les charbons activés et les noirs d'origine animale (noirs d'os, etc.) (n° 3802).*
- f) *Le charbon de bois (n° 4402).*
- g) *Le carbone cristallisé sous forme de diamant (nos 7102 ou 7104).*

2804. Hydrogène, gaz rares et autres éléments non métalliques

A. Hydrogène

L'hydrogène est obtenu par électrolyse de l'eau ou encore à partir de gaz à l'eau, de gaz de fours à coke ou de produits hydrocarbonés.

C'est un élément généralement considéré comme non métallique. On le présente à l'état comprimé dans d'épaisses bouteilles d'acier.

Il est utilisé pour l'hydrogénation des huiles (préparation des graisses concrètes), le cracking hydrogénant, synthèse de l'ammoniaque, le découpage ou la soudure des métaux (chalumeau oxyhydrique), etc.

Le deutérium (isotope stable de l'hydrogène) entre dans le n° 2845 et le tritium (isotope radioactif de l'hydrogène) dans le n° 2844.

B. Gaz rares

Sous le nom de gaz rares ou gaz inertes, on désigne les éléments suivants, remarquables par leur manque d'affinité chimique et par leurs propriétés électriques, en particulier celle d'émettre, sous l'action de décharges à haut voltage, des radiations colorées utilisées notamment dans les enseignes lumineuses:

- 1) Hélium (inflammable, utilisé, par exemple, pour le gonflement des ballons).
- 2) Néon (lumière jaune orangé rosâtre et, avec des vapeurs de mercure, lumière du jour).
- 3) Argon (gaz incolore et inodore utilisé pour la réalisation d'atmosphères inertes dans les ampoules électriques pour éviter d'y faire le vide).
- 4) Krypton (même usage que l'argon, lumière violet pâle).
- 5) Xénon (lumière bleue).

Les gaz rares sont obtenus par fractionnement de l'air liquide et aussi, en ce qui concerne l'hélium, par le traitement des gaz naturels de pétrole. Ils sont présentés à l'état comprimé.

Le radon est un gaz inerte radioactif relevant du n° 2844 qui se forme pendant la désintégration du radium.

C. Autres éléments non métalliques

Les autres éléments non métalliques couverts par la présente position sont les suivants:

1) Azote.

L'azote est un gaz qui n'est ni combustible ni comburant; il éteint les substances enflammées. Obtenu par distillation fractionnée de l'air liquide, il est présenté à l'état comprimé dans des bouteilles d'acier.

Il sert notamment à la fabrication de l'ammoniaque ou de la cyanamide calcique et est utilisé pour la réalisation d'atmosphères inertes (ampoules électriques, par exemple).

2) Oxygène.

C'est un gaz comburant que l'on obtient principalement par distillation fractionnée de l'air liquide.

On le présente à l'état comprimé, contenu dans des tubes d'acier ou quelquefois à l'état liquide dans des récipients à doubles parois.

L'oxygène comprimé est utilisé dans les chalumeaux oxyhydriques ou acétyléniques, pour la soudure (soudure autogène) ou le découpage des métaux oxydables comme le fer. On l'emploie aussi en sidérurgie, en médecine (inhalations).

Rentre également ici l'ozone, variété moléculaire de l'oxygène, obtenue sous l'action d'étincelles ou d'effluves électriques. Il sert à stériliser les eaux (ozonisation), pour l'oxydation des huiles siccatives, pour le blanchiment du coton, comme antiseptique ou en thérapeutique.

3) Bore.

Le bore est un solide marron, généralement en poudre. On l'emploie en métallurgie ou pour la fabrication de régulateurs de chaleur ou de thermomètres très sensibles.

En raison de son pouvoir d'absorption très élevé des neutrons lents, le bore est également utilisé, à l'état pur ou sous forme d'alliage (acier au bore), pour la fabrication de barres mobiles de régulation et de contrôle pour réacteurs nucléaires.

4) Tellure.

C'est un solide de densité 6,2, amorphe ou cristallisé. Il est conducteur de la chaleur et de l'électricité et, par certaines de ses propriétés, se rapproche des métaux. Il entre dans la composition de certains alliages tels que le plomb telluré et sert d'agent de vulcanisation.

5) Silicium.

Le silicium est produit presque exclusivement par réduction thermique du dioxyde de silicium par le carbone dans des fours électriques à arc. C'est un mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité, d'une dureté supérieure à celle du verre, qui se présente sous la forme d'une poudre de couleur châtain brun ou, le plus souvent, sous forme de blocs informes. Il cristallise sous forme d'aiguilles de couleur grise à reflets métalliques.

Le silicium est l'une des matières les plus importantes utilisée dans l'électronique. Le silicium de pureté très élevée, obtenu par tirage des cristaux, par exemple, peut se présenter sous des formes brutes, de tirage ou sous forme de cylindres ou de baguettes; dopé au bore, au phosphore, etc., il est utilisé pour la fabrication de diodes, de transistors, de dispositifs à semi-conducteurs et de piles solaires, par exemple.

Le silicium est également employé dans la métallurgie et la sidérurgie (alliages ferreux ou d'aluminium, par exemple), et dans l'industrie chimique pour la préparation des composés au silicium (le tétrachlorure de silicium, par exemple).

6) Phosphore.

Le phosphore est un solide mou ou flexible, que l'on obtient en traitant au four électrique des phosphates minéraux mélangés de sable et de charbon.

Il existe deux grandes variétés commerciales de phosphore:

- a) Le phosphore blanc, transparent et jaunâtre, toxique, dangereux à manipuler, très inflammable. Il est présenté en baguettes moulées contenues dans des récipients en verre noir, en grès ou, le plus souvent, en métal, remplis d'eau, qu'il convient de soustraire à l'effet du gel.
- b) Le phosphore rouge dit amorphe qui, en réalité, peut être cristallisé; c'est un solide opaque, non toxique, non phosphorescent, plus dense et moins actif que le phosphore blanc. Le phosphore rouge sert à la fabrication des pâtes d'allumettes, en pyrotechnie ou comme catalyseur (dans la chloruration des acides acycliques, par exemple).

Les composés de phosphore entrent dans la composition de médicaments substitutifs (préparation de l'huile de foie de morue phosphorée). Le phosphore est employé encore comme raticide ou pour l'obtention des acides phosphoriques, des phosphinates (hypophosphites), du phosphure de calcium, etc.

7) Arsenic.

L'arsenic (régule d'arsenic) est un solide que l'on extrait des pyrites naturelles arsenicales.

Il existe dans le commerce sous deux formes principales:

- a) Arsenic ordinaire, dit métallique, en cristaux rhomboédriques brillants, de couleur gris acier, cassants, insolubles dans l'eau.
- b) Arsenic jaune, cristallisé en cubes; peu stable.

On emploie l'arsenic à la fabrication du disulfure d'arsenic, de plombs de chasse, de bronzes durs ou de divers autres alliages (d'étain, de cuivre, etc.).

8) Sélénium.

Le sélénium, assez semblable au soufre, se présente sous plusieurs formes:

- a) Sélénium amorphe, en flocons rougeâtres (fleurs de sélénium).
- b) Sélénium vitreux, mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité, à cassure brillante, brune ou rougeâtre.
- c) Sélénium cristallisé, en cristaux gris ou en cristaux rouges. C'est un conducteur de la chaleur et de l'électricité, surtout s'il est exposé à la lumière. Le sélénium est employé dans la fabrication de cellules photoélectriques et, à l'état dopé, dans celle de dispositifs à semi-conducteur. On l'utilise aussi en photographie, et, à l'état pulvérulent (rouge de sélénium), dans l'industrie du caoutchouc, dans la fabrication de verres spéciaux, etc.

Le sélénium en suspension colloïdale, employé en médecine, relève du Chapitre 30.

Dans la Nomenclature, l'antimoine est considéré comme un métal (n° 8110).

Certains des éléments du présent groupe (silicium et sélénium, notamment) peuvent être dopés à l'aide d'éléments tels que le bore, le phosphore, etc., dans une proportion généralement de l'ordre d'une partie par million, en vue de leur utilisation en électronique. Ils restent classés ici s'ils sont présentés sous formes brutes de tirage, de cylindre ou de barres. Découpés en disques, plaquettes, ou sous des formes analogues, ils relèvent du n° 3818.

2805. Métaux alcalins ou alcalino-terreux; métaux de terres rares, scandium et yttrium, même mélangés ou alliés entre eux; mercure**A. Métaux alcalins**

Les métaux alcalins sont des corps mous, assez légers, susceptibles de décomposer l'eau à froid, s'altérant à l'air avec formation d'hydroxydes. Il en existe cinq, qui sont décrits ci-après.

1) Lithium.

C'est le plus léger (densité 0,54) et le moins mou des métaux alcalins. Il est présenté dans de l'huile minérale ou sous des gaz inertes.

Le lithium permet d'améliorer les qualités des métaux, d'où son emploi dans les divers alliages, tels que les alliages antifriction. D'autre part, sa grande affinité pour d'autres éléments permet de l'employer pour obtenir des métaux à l'état pur ou de l'utiliser dans certaines autres fabrications.

2) Sodium.

Solide à l'éclat métallique, de densité 0,97, se ternissant facilement une fois coupé. On le conserve dans de l'huile minérale ou dans des boîtes entièrement soudées.

Il est obtenu par électrolyse du chlorure de sodium fondu ou de la soude caustique fondue.

On l'emploie surtout pour la fabrication du peroxyde (ou dioxyde) de sodium, du cyanure de sodium, de l'amidure de sodium, etc. Il est utilisé aussi dans l'industrie de l'indigo ou dans celle des explosifs (amorces chimiques), dans la polymérisation du butadiène, dans la préparation d'alliages antifriction ou dans la métallurgie du titane, du zirconium, etc.

L'algame de sodium relève du n° 2853.

3) Potassium.

Métal blanc d'argent, de densité 0,85, que l'on peut couper à l'aide d'un simple couteau. On le conserve dans de l'huile minérale ou dans des ampoules soudées.

Il sert notamment à préparer certaines cellules photoélectriques ou des alliages antifriction.

4) Rubidium.

C'est un solide, de couleur blanc d'argent, de densité 1,5, plus fusible que le sodium. On le conserve dans des ampoules scellées ou dans de l'huile minérale.

Il est, comme le sodium, utilisé dans des alliages antifriction.

5) Césium.

Métal blanc d'argent ou jaunâtre, de densité 1,9, s'enflammant à l'air. C'est le plus oxydable des métaux. On le présente dans des ampoules scellées ou dans de l'huile minérale.

Le francium, métal radioactif alcalin, est exclu (n° 2844).

B. Métaux alcalino-terreux

Les trois métaux alcalino-terreux sont malléables et décomposent assez facilement l'eau à froid. Ils sont altérables à l'air humide.

1) Calcium.

Obtenu par réduction aluminothermique de l'oxyde de calcium ou par électrolyse du chlorure de calcium fondu, c'est un métal blanc, de densité 1,57. Il sert dans la purification de l'argon, l'affinage du cuivre ou de l'acier, la préparation du zirconium, de l'hydruure de calcium (hydrolithe), la fabrication d'alliages antifricition, etc.

2) Strontium.

Métal blanc ou jaune pâle, ductile, de densité 2,5.

3) Baryum.

Métal blanc, de densité 4,2. Il est utilisé notamment dans certains alliages antifricition ou dans la composition de préparations absorbantes pour parfaire le vide dans les tubes ou valves électriques (n° 3824).

N'entrent pas ici le radium, élément radioactif (n° 2844), le magnésium (n° 8104) ni le béryllium (n° 8112), que quelques-unes de leurs propriétés rattachent aux métaux alcalino-terreux.

C. Métaux des terres rares, scandium et yttrium, même mélangés ou alliés entre eux.

Dans les métaux des terres rares (le nom de terres rares désigne leurs oxydes) ou lanthanides, se trouvent les éléments de numéros atomiques (**) 57 à 71 de la série périodique, à savoir:

Groupe cérique	Groupe terbique	Groupe erbique
57 Lanthane	63 Europium	66 Dysprosium
58 Cérium	64 Gadolinium	67 Holmium
59 Praséodyme	65 Terbium	68 Erbium
60 Néodyme		69 Thulium
62 Samarium		70 Ytterbium
		71 Lutétium

Toutefois, le prométhium (élément 61), qui est un élément radioactif, est classé sous le n° 2844.

Ces métaux sont, en général, grisâtres ou jaunâtres, ductiles et malléables.

Le cérium est le plus important de ces métaux. On l'obtient à partir de la monazite, phosphate de terres rares, ou de la thorite, silicate de terres rares, d'où l'on tire d'abord le thorium. Le cérium-métal est obtenu par réduction métallothermique à l'aide du calcium ou du lithium des halogénures, ou par électrolyse du chlorure fondu. Celui-ci est un métal gris, ductile, un peu plus dur que le plomb; par frottement sur une surface rugueuse il donne des étincelles.

Le lanthane, qui existe à l'état d'impureté dans les sels cériques, est employé dans la fabrication des verres bleus.

On groupe avec les métaux des terres rares, le scandium et l'yttrium, qui sont assez semblables à ces métaux, le scandium se rapprochant aussi des métaux du groupe du fer. Le minerai de ces deux métaux est la thortvéidite, qui est un silicate de scandium contenant de l'yttrium et d'autres éléments.

(**) Le numéro atomique d'un élément d'électrons orbitaux que renferme son atome.

Ces éléments, même mélangés ou alliés entre eux, restent compris dans cette position. Tel est le cas notamment du produit connu dans le commerce sous le nom de Mischmetal, alliage contenant 45 à 55 % de cérium, 22 à 27 % de lanthane, d'autres lanthanides et de l'yttrium ainsi que certaines impuretés (5 % de fer au plus, traces de silicium, calcium, aluminium). Il est employé principalement en métallurgie ainsi que pour la fabrication de pierres à briquets. Le Mischmetal allié avec du fer (plus de 5 %) ou avec du magnésium ou d'autres métaux relève d'autres positions, notamment du n° 3606 s'il présente les caractères d'un alliage pyrophorique.

Les sels et composés des métaux des terres rares, du scandium et de l'yttrium sont repris au n° 2846.

D. Mercure

Le mercure est le seul métal liquide à la température ambiante.

On l'obtient en grillant du sulfure naturel de mercure (cinabre) et on le sépare des autres métaux contenus dans le minerai (plomb, zinc, étain, bismuth) par filtration, distillation dans le vide et traitement à l'acide nitrique dilué.

C'est un liquide couleur d'argent, lourd (densité 13,59), très brillant, toxique, susceptible d'attaquer les métaux précieux. A la température ambiante, il est inaltérable à l'air, lorsqu'il est pur, tandis qu'il se recouvre d'oxyde mercurieux brunâtre quand il contient des impuretés. On le présente dans des récipients spéciaux (potiches) en fer.

Le mercure sert à préparer les amalgames des n°s 2843 ou 2853. Il est utilisé dans la métallurgie de l'or ou de l'argent, la dorure ou l'argenture, la fabrication du chlore ou de la soude caustique, des sels de mercure et notamment du vermillon ou des fulminates. On l'utilise aussi pour la préparation des lampes électriques à vapeurs mercurielles, de divers instruments de physique, en médecine, etc.

SOUS-CHAPITRE II

Acides inorganiques et composés oxygénés inorganiques des éléments non métalliques

Considérations générales

Les acides sont des composés contenant de l'hydrogène remplaçable en tout ou en partie par un métal (ou par un ion de propriétés analogues, tel que l'ion d'ammonium (NH₄⁺)) en donnant des sels. Ils réagissent sur les bases en donnant également des sels et sur les alcools en donnant des esters. A l'état liquide ou en solution, ce sont des électrolytes donnant de l'hydrogène à la cathode. Privés d'une ou plusieurs molécules d'eau, ceux des acides qui contiennent de l'oxygène (oxacides) donnent des anhydrides. La plupart des oxydes d'éléments non métalliques constituent des anhydrides.

Le Sous-Chapitre II comprend, d'une part, tous les oxydes inorganiques des éléments non métalliques (anhydrides et autres), d'autre part, les acides inorganiques dont le radical anodique est non métallique.

Par contre, ceux des anhydrides et acides qui sont constitués respectivement par des oxydes et des hydroxydes de métaux entrent, en général, dans le Sous-Chapitre IV (oxydes, hydroxydes et peroxydes de métaux) - tel est le cas pour les anhydrides et les acides chromique, molybdénique, tungstique ou vanadique - ou, dans certains cas, dans les n°s 2843 (composés des métaux précieux), 2844 ou 2845 (composés des éléments radioactifs ou d'isotopes) ou 2846 (composés des métaux des terres rares, du scandium, ou de l'yttrium).

Les composés oxygénés de l'hydrogène sont repris aux n^{os} 2201 (eau), 2845 (eau lourde), 2847 (peroxyde d'hydrogène), 2853 (eaux distillées, de conductibilité ou de même degré de pureté, y compris les eaux permutées).

2806. Chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique); acide chlorosulfurique

A. Chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique)

Le chlorure d'hydrogène (HC1), inodore, fumant, à odeur piquante, est obtenu par l'action de l'hydrogène sur le chlore ou par l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium.

C'est un gaz facilement liquéfié sous pression et très soluble dans l'eau. On le présente liquéfié sous pression dans des bouteilles en acier. Il se présente également en solutions aqueuses concentrées (de 28 à 38 % en général) (acide chlorhydrique, acide muriatique, esprit de sel) contenues dans des récipients en verre ou en grès ou dans des wagons-citernes ou camions-citernes revêtus intérieurement de caoutchouc. Ces solutions, dont l'odeur est piquante, sont jaunâtres si le produit contient des impuretés (chlorure ferrique, arsenic, anhydride sulfureux, acide sulfurique), incolores dans le cas contraire. Les solutions concentrées répandent à l'air humide des fumées blanches.

Ses usages sont très divers: décapage du fer, du zinc ou d'autres métaux; séparation de la gélatine des os; purification du noir animal; préparation des chlorures de métaux, etc. Dans les synthèses organiques, on l'emploie principalement à l'état gazeux, dans la fabrication du chloroprène, du chlorhydrate de caoutchouc, du chlorure de vinyle, du camphre artificiel, etc.

B. Acide chlorosulfurique (acide chlorosulfonique)

L'acide chlorosulfurique, désigné dans le commerce sous le nom d'acide chlorosulfonique (monochlorohydrine sulfurique) et dont la formule chimique est ClSO_2OH , résulte de la combinaison à sec du gaz chlorhydrique avec l'anhydride sulfurique ou l'oléum.

C'est un liquide incolore ou brunâtre, très corrosif, d'odeur irritante, fumant à l'air, décomposé par l'eau et par la chaleur.

Il est employé notamment dans les synthèses organiques (fabrication de la saccharine, du thioindigo, des indigosols, etc.).

Les acides hypochloreux, chlorique ou perchlorique, relèvent du n^o 2811. Est également exclu le dioxydichlorure de soufre (chlorure de sulfuryle) (n^o 2812), parfois improprement désigné sous le nom d'acide chlorosulfurique.

2807. Acide sulfurique; oléum

A. Acide sulfurique

L'acide sulfurique (vitriol) (H_2SO_4) est obtenu par la méthode des chambres de plomb et surtout par le passage de l'oxygène et de l'anhydride sulfureux sur un catalyseur (platine, oxyde ferrique, pentoxyde de vanadium, etc.). Pour le débarrasser de ses impuretés (produits nitrés, arséniés, séléniés, sulfate de plomb), on le traite au sulfure d'hydrogène ou au sulfure d'ammonium.

L'acide sulfurique est un liquide corrosif très violent. Il est dense, d'aspect huileux, incolore (s'il ne contient pas d'impuretés) ou jaune ou brun (dans le cas contraire). Il réagit violemment au contact de l'eau et détruit la peau et la plupart des substances organiques en les carbonisant.

L'acide sulfurique commercial contient de 77 à 100 % de H_2SO_4 . Il est présenté en récipients ou touries de verre, tambours en acier, camions-citernes, wagons-citernes ou bateaux-citernes.

Cet acide est utilisé dans de très nombreuses industries: il sert notamment dans la préparation d'engrais, d'explosifs et de colorants pigmentaires inorganiques et, entre autres, dans les industries pétrolières et sidérurgiques.

B. Oléum

Les oléums (acides sulfuriques fumants) sont des acides sulfuriques chargés d'un excès (jusqu'à 80 %) de trioxyde de soufre. Ce sont des produits liquides ou concrets, de couleur très brune, réagissant violemment au contact de l'eau, attaquant la peau et les vêtements, émettant des vapeurs dangereuses à respirer, dégageant du trioxyde de soufre libre. Ils sont présentés dans des récipients en verre, en grès ou en tôle de fer.

L'oléum est largement utilisé dans les réactions de sulfonation en chimie organique (préparation de l'acide naphthalène-sulfonique, de l'oxyanthraquinone, du thioindigo ou des dérivés de l'alizarine, etc.).

Sont exclus de la présente position:

- a) *L'acide chlorosulfurique (monochlorhydrine sulfurique) et l'acide sulfonitrique, repris respectivement aux n^{os} 2806 et 2808.*
- b) *Le trioxyde de soufre, le sulfure d'hydrogène, les acides peroxosulfuriques (persulfuriques), l'acide sulfamique et les acides minéraux de la série thionique (acides thioniques ou polythioniques) (n^o 2811).*
- c) *Les chlorures de thionyle ou de sulfuryle (n^o 2812).*

2808. Acide nitrique; acides sulfonitriques

A. Acide nitrique

L'acide nitrique (HNO₃) s'obtient surtout par oxydation de l'ammoniaque en présence d'un catalyseur (platine, oxydes de fer, de chrome, de bismuth, de manganèse, etc.). On peut aussi réaliser l'union directe de l'azote et de l'oxygène au four à arc électrique et oxyder l'oxyde nitrique ainsi obtenu. On peut encore faire agir l'acide sulfurique (seul ou associé à du disulfate de sodium) sur le nitrate de sodium naturel. Les impuretés (acides sulfurique ou chlorhydrique, vapeurs nitreuses) sont éliminées par distillation et par passage d'air chaud.

C'est un liquide toxique, incolore ou jaunâtre. A l'état concentré (acide nitrique fumant ou monohydraté), il répand des fumées jaunâtres de vapeurs nitreuses. Cet acide altère la peau et détruit les matières organiques; c'est un oxydant énergique. On le présente dans des bonbonnes en verre ou en grès ou dans des récipients en aluminium.

Il est utilisé notamment dans la fabrication des nitrates (d'argent, de mercure, de plomb, de cuivre, etc.), des colorants organiques, des explosifs (nitroglycérine, coton poudre, acide picrique, trinitrotoluène, fulminate de mercure, etc.), comme décapant (spécialement pour les fontes), dans la gravure sur cuivre (gravure à l'eau forte), dans l'affinage de l'or ou de l'argent.

B. Acides sulfonitriques

Les acides sulfonitriques sont des mélanges en proportions déterminées (en parties égales, par exemple) d'acide nitrique et d'acide sulfurique concentrés. Ce sont des liquides visqueux, très corrosifs, généralement présentés dans des fûts de tôle.

On les utilise en particulier pour la nitration des composés organiques ou pour la fabrication de matières colorantes de synthèse, dans l'industrie des explosifs, pour la préparation de la nitrocellulose, etc.

Sont exclus de la présente position:

- a) *L'acide aminosulfonique (acide sulfamique) (n^o 2811) qui ne doit pas être confondu avec les acides sulfonitriques.*

b) *L'azoture d'hydrogène, l'acide nitreux et les acides des divers oxydes d'azote (n° 2811).*

2809. Pentaoxyde de diphosphore; acide phosphorique; acides polyphosphoriques, de constitution chimique définie ou non

Cette position couvre le pentaoxyde de diphosphore, l'acide phosphorique (acide orthophosphorique ou acide phosphorique ordinaire), ainsi que les acides pyrophosphoriques (diphosphoriques), métaphosphoriques et autres acides polyphosphoriques.

A. Pentaoxyde de diphosphore

Le pentaoxyde de diphosphore (oxyde de phosphore (V), pentaoxyde de phosphore, anhydride phosphorique) (P_2O_5) s'obtient par combustion dans l'air sec du phosphore extrait des phosphates naturels. C'est une poudre blanche, très corrosive, avide d'eau, et transportée dans des emballages hermétiquement clos. Il sert à dessécher les gaz et dans les synthèses organiques.

Le pentaoxyde de diphosphore existe à l'état cristallisé, à l'état amorphe et à l'état vitreux. Le mélange de ces trois variétés constitue la neige phosphorique qui est classée ici.

B. Acide phosphorique

L'acide phosphorique (acide orthophosphorique, acide phosphorique ordinaire) (H_3PO_4) est obtenu, au moyen de l'acide sulfurique, à partir des phosphates tricalciques naturels. L'acide commercial ainsi préparé contient à l'état d'impuretés, du pentaoxyde de diphosphore, du dihydrogenoorthophosphate de calcium, du trioxyde de soufre, de l'acide sulfurique, de l'acide fluorosilicique, etc. L'acide phosphorique pur résulte de l'hydratation du pentaoxyde de diphosphore.

L'acide phosphorique peut se présenter en cristaux prismatiques déliquescents; il se conserve difficilement à l'état solide, aussi le trouve-t-on principalement en solutions aqueuses (à 65 %, 90 %, etc.). La solution concentrée, qui reste sursaturée à la température ambiante est parfois appelée acide sirupeux.

Il sert notamment à préparer les superphosphates enrichis et est utilisé dans les industries textiles et comme décapant (déroutillage).

L'acide phosphorique par condensation à haute température donne lieu à plusieurs acides polymères: acide pyrophosphorique (diphosphorique), acides métaphosphoriques et autres acides polyphosphoriques.

C. Acides polyphosphoriques

I. Sont classés ici les acides caractérisés par un enchaînement POP.

Schématiquement ils peuvent être obtenus par condensation de deux ou plusieurs molécules d'acide orthophosphorique avec élimination de molécules d'eau. De cette manière peuvent être formés une série d'acides de formule généralement $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$, où n est 2 ou plus, et une série d'acides cycliques de formule générale $(HPO_3)_n$, où n est 3 ou plus.

- 1) L'acide pyrophosphorique (acide diphosphorique) ($H_4P_2O_7$) est formé par chauffage contrôlé de l'acide orthophosphorique. Il est instable dans une atmosphère humide, et s'y transforme rapidement en acide ortho.
- 2) Acides métaphosphoriques. Ce sont les acides cycliques comme par exemple l'acide cyclo-triphosphorique $(HPO_3)_3$ et l'acide cyclo-tétraphosphorique $(HPO_3)_4$, qui se présentent comme composants mineurs de mélanges d'acides polyphos-

phoriques contenant plus de 86 % de P₂O₅. L'acide polyphosphorique glacial (acide métaphosphorique du commerce) est un mélange d'acides polyphosphoriques (en grande partie linéaires) qui peuvent contenir aussi des sels de sodium de ces acides. De tels mélanges qui sont classés dans cette position, se présentent comme des masses vitreuses qui se volatilisent quand elles sont chauffées au rouge et ne peuvent pas être cristallisées.

Ils absorbent de grandes quantités d'eau, et sont utilisés pour la dessiccation de gaz.

- 3) Autres acides polyphosphoriques du type POP. Ce sont normalement des mélanges, qu'on trouve dans le commerce sous les noms d'acide polyphosphorique ou superphosphorique, qui contiennent des acides supérieurs comme le triphosphorique (H₅P₃O₁₀) et le tétraphosphorique (H₆P₄O₁₃). Ces mélanges sont également classés dans cette position.

II. Autres acides polyphosphoriques.

Cette position couvre notamment l'acide hypophosphorique (acide diphosphorique (IV) (H₄P₂O₆)). Ce composé se présente sous forme d'un dihydrate cristallin qui doit être gardé au sec; il est plus stable dans une solution faiblement concentrée.

Sont exclus de la présente position:

- a) *Les autres acides et anhydrides du phosphore (acide phosphonique et ses anhydrides, acide phosphinique) (n° 2811).*
- b) *Les phosphures d'hydrogène (n° 2853).*

2810. Oxydes de bore; acides boriques

A. Oxydes de bore

Le trioxyde de dibore (sesquioxyde de bore) (B₂O₃) se présente en masses vitreuses et transparentes, en cristaux ou en paillettes blanches.

On l'a utilisé pour préparer artificiellement des pierres gemmes (corindon, saphir, etc.) par action sur les fluorures de métaux volatils.

La présente position couvre également tous les autres oxydes de bore.

B. Acides boriques

L'acide borique (acide orthoborique) (H₃BO₃) est obtenu soit par décomposition acide des borates naturels, soit par traitement physico-chimique de l'acide borique brut.

Il se présente en poudre ou en petites écailles, en paillettes micacées ou en morceaux vitrifiés, transparents sur les bords, d'un gris cendré ou bleuâtre (acide cristallisé). Il est inodore et onctueux au toucher.

On l'utilise comme antiseptique (eau boriquée), pour la fabrication des verres boro-silicatés à faible coefficient de dilatation thermique, des compositions vitrifiables, du vert Guignet (sesquioxyde de chrome hydraté), des borates ou borax artificiels, des oxyanthraquinones ou des amino-anthraquinones, pour l'imprégnation des mèches de bougies, pour rendre les étoffes incombustibles, etc.

L'acide borique naturel titrant au maximum 85 % de H₃BO₃ sur produit sec, relève du n° 2528 Au-dessus de cette limite, il entre dans la présente position. Les acides métaboriques (HBO₂)_n relèvent également de la présente position.

Sont exclus de la présente position:

- a) *L'acide tétrafluoroborique (l'acide fluoroborique) (n° 2811).*

b) *L'acide glycéroborique (n° 2920).*

2811. **Autres acides inorganiques et autres composés oxygénés inorganiques des éléments non métalliques**

Cette position groupe les acides et anhydrides minéraux et les autres oxydes des éléments non métalliques. On indique, ci- après, les principaux, d'après les éléments non métalliques de base (**):

A. Composés du fluor

- 1) Fluorure d'hydrogène (HF). Obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur le fluorure de calcium naturel (fluorine) ou sur la cryolithe, cet acide est purifié à l'aide du carbonate de potassium et par distillation. Il contient parfois, sous forme d'impuretés, un peu de silicates et d'acide fluosilicique. A l'état anhydre, c'est un liquide qui bout à 18 ou 20 °C et qui est très avide d'eau; il fume à l'air humide. A l'état anhydre ou en solutions concentrées (acide fluorhydrique), il brûle profondément la peau et charbonne les matières organiques. On le présente dans des bouteilles métalliques doublées de plomb, de gutta-percha ou de cérésine ou bien dans des récipients en caoutchouc ou en matières plastiques; l'acide très pur est contenu dans des flacons d'argent.

Il sert à la gravure sur verre, à la fabrication du papier filtre sans cendres, à l'obtention du tantale, des fluorures, au décapage des pièces de fonderie, dans les synthèses organiques, comme antiseptique dans les fermentations, etc.

- 2) Fluoroacides. Parmi les fluoroacides, on peut citer:
 - a) L'acide tétrafluoroborique (acide fluoroborique) (HBF₄).
 - b) L'acide hexafluorosilicique (acide fluorosilicique) (H₂SiF₆), présenté en solutions aqueuses, qui constitue un sous- produit de la fabrication des superphosphates ou peut être obtenu à partir du fluorure de silicium; il sert à l'affinage électrolytique de l'étain ou du plomb, pour la préparation des fluoro-silicates, etc.

B. Composés du chlore

Les principaux de ces composés, qui sont indiqués ci-après, sont des oxydants et des chlorurants énergiques, employés dans le blanchiment ou en synthèse organique. Ils sont en général instables.

- 1) Acide hypochloreux (HClO). Produit dangereux à respirer, explosant au contact des matières organiques. Ce gaz est présenté en solutions aqueuses, de couleur jaune ou parfois rougeâtre.
- 2) Acide chlorique (HClO₃). Cet acide n'existe qu'à l'état de solutions aqueuses, sous forme d'un liquide incolore ou jaunâtre.
- 3) Acide perchlorique (HClO₄). Ce produit, plus ou moins concentré, donne divers hydrates. Il attaque la peau. Il est utilisé dans les analyses.

C. Composés du brome

- 1) Bromure d'hydrogène (HBr). Gaz incolore, à odeur vive et piquante, présenté soit à l'état comprimé (acide anhydre), soit sous forme de solutions aqueuses, se décomposant lentement à l'air, surtout sous l'action de la lumière. Il sert notamment à préparer les bromures ou en synthèse organique.
- 2) Acide bromique (HBrO₃). Il n'existe qu'en solutions aqueuses et est employé en synthèse organique.

(**) En suivant l'ordre: fluor, chlore, brome, iode, soufre, sélénium, tellure, azote, phosphore, arsenic, carbone, silicium

D. Composés de l'iode

- 1) Iodure d'hydrogène (HI). Gaz incolore, suffocant, se décomposant facilement. Il est présenté en solutions aqueuses, corrosives, fumant à l'air humide si elles sont concentrées. On l'emploie en synthèse organique comme réducteur hydrogénant ou agent de fixation de l'iode.
- 2) Acide iodique (HIO_3) et son anhydride (I_2O_5), en cristaux prismatiques ou en solutions aqueuses. Employés en médecine ou comme absorbant pour les masques à gaz.
- 3) Acide periodique ($\text{HIO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), présentant les mêmes propriétés que l'acide iodique.

E. Composés du soufre

- 1) Sulfure d'hydrogène (H_2S). Gaz incolore, très toxique, d'odeur fétide, rappelant celle des œufs pourris. Il est présenté comprimé dans des tubes d'acier ou en solutions aqueuses (acide sulfhydrique ou hydrogène sulfuré). Il sert dans les analyses, pour la purification de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique, pour obtenir du gaz sulfureux ou du soufre régénéré, etc.
- 2) Acides peroxosulfuriques (acides persulfuriques) qui se présentent à l'état cristallisé:
 - a) Acide peroxodisulfurique ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$) et son anhydride (S_2O_7).
 - b) Acide peroxomonosulfurique (acide de Caro) (H_2SO_5), très hygroscopique, oxydant énergétique.
- 3) Acides thioniques (ou polythioniques) n'existant qu'à l'état de dissolutions aqueuses: acide dithionique ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$), acide trithionique ($\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$), acide tétrathionique ($\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$), acide pentathionique ($\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$).
- 4) Acide aminosulfonique (acide sulfamique) ($\text{SO}_2(\text{OH})\text{NH}_2$). Obtenu en dissolvant l'urée dans l'acide sulfurique, dans du trioxyde de soufre ou dans de l'acide sulfurique fumant, il se présente en cristaux, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. On l'emploie pour les apprêts textiles ignifuges, en tannerie, en galvanoplastie, dans la fabrication des produits organiques de synthèse.
- 5) Dioxyde de soufre (anhydride sulfureux) (SO_2). Obtenu par la combustion du soufre ou par grillage des sulfures naturels, en particulier de la pyrite de fer ou encore à partir du sulfate de calcium naturel (gypse anhydrite) grillé avec de l'argile et du coke. C'est un gaz incolore et suffocant.

Il est présenté, soit à l'état liquéfié par simple compression dans des bouteilles d'acier, soit en solutions aqueuses; c'est surtout sous cette dernière forme commerciale qu'il est appelé improprement acide sulfureux.

Réducteur et décolorant puissant, il a de multiples applications: blanchiment des textiles d'origine animale, de la paille, des plumes, de la gélatine; sulfitation des jus concentrés en sucrerie; conservation des fruits et légumes; obtention de bisulfites pour le traitement des pâtes de bois; fabrication de l'acide sulfurique; désinfectant (mutage des vins). Le dioxyde de soufre liquide, qui abaisse la température en s'évaporant, est utilisé pour la production du froid.

- 6) Trioxyde de soufre (anhydride sulfurique) (SO_3), solide blanc, cristallisé en aiguilles, présentant un peu l'aspect de l'amiante. L'anhydride sulfurique fume à l'air humide; il est avide d'eau et réagit violemment à son contact. On le présente en récipients hermétiques de tôle ou en touries de verre ou de grès, à panier rempli d'absorbants inorganiques. Il est employé pour la préparation des oléums du n° 2807 et des aluns du n° 2833.
- 7) Trioxyde de disoufre (sesquioxyde de soufre) (S_2O_3), en cristaux verts déliquescents, décomposés par l'eau, solubles dans l'alcool. On l'utilise comme réducteur dans la fabrication des colorants synthétiques.

F. Composés du sélénium

- 1) Séléniure d'hydrogène (acide sélénydrique) (H_2Se), gaz nauséabond, dangereux à respirer, car il paralyse le nerf olfactif. Présenté en solutions aqueuses peu stables.
- 2) Acide sélénieux (H_2SeO_3) et son anhydride (SeO_2), en cristaux hexagonaux blancs, déliquescents, très solubles dans l'eau. Ils servent en émaillerie.
- 3) Acide séléinique (H_2SeO_4), en cristaux blancs, anhydres ou hydratés.

G. Composés du tellure

Il s'agit du tellure d'hydrogène (H_2Te) (en solutions aqueuses), de l'acide tellureux (H_2TeO_3) et de son anhydride (TeO_2) (solides, blancs), de l'acide tellurique (H_2TeO_4) (cristaux incolores) et de son anhydride (TeO_3) (solide, orangé).

H. Composés de l'azote

- 1) Azoture d'hydrogène (acide azothydrique) (HN_3), liquide toxique, incolore, à odeur suffocante, très soluble dans l'eau, instable, à propriétés explosives. Ses sels, les azotures, relèvent non du Sous-Chapitre V, mais du n° 2850.
- 2) Hemioxyde d'azote (oxyde azoteux) (protoxyde d'azote) (N_2O), gaz de saveur sucrée, soluble dans l'eau, présenté à l'état liquide. Employé, à l'état gazeux, comme anesthésiant et, à l'état liquide ou solidifié, comme réfrigérant.
- 3) Dioxyde d'azote (azotyle, vapeurs nitreuses, peroxyde d'azote) (NO_2), liquide incolore à 0 °C, brun-orange à température supérieure, bouillant à 22 °C environ, en émettant des vapeurs rouges. C'est le plus stable des oxydes d'azote. Oxydant énergétique.

I. Composés du phosphore

- 1) Acide phosphinique (acide hypophosphoreux) (H_3PO_2), en cristaux lamellaires fusibles à 25 °C environ, s'oxydant à l'air. Réducteur énergétique.
- 2) Acide phosphonique (acide phosphoreux) (H_3PO_3), en cristaux fondant à 71 °C environ, déliquescents, solubles dans l'eau et son anhydride (P_2O_3 ou P_4O_6), en cristaux fondant à 24 °C environ, jaunissant, puis rougissant à la lumière en se décomposant peu à peu.

K. Composés de l'arsenic

- 1) Trioxyde de diarsenic (sesquioxyde d'arsenic) (anhydride arsénieuse, oxyde arsénieux, arsenic blanc) (As_2O_3), improprement appelé acide arsénieux. On l'obtient par grillage de minerais arsénifères de nickel et d'argent ou de pyrites arsenicales. Il peut contenir des impuretés: sulfure d'arsenic, soufre, oxyde antimonieux, etc.

L'anhydride du commerce se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche cristalline, inodore, très vénéneuse (fleur ou farine d'arsenic). L'anhydride vitreux est en masses amorphes, transparentes; l'anhydride porcelanique est en cristaux opaques octaédriques, enchevêtrés.

On l'utilise pour la conservation des peaux ou des pièces zoologiques (parfois associé à du savon), comme raticide (préparations dites mort-aux-rats), pour fabriquer des papiers tue-mouches, pour préparer certains opacifiants, émaux ou verts minéraux tels que les verts de Scheele ou de Schweinfurt (arsénite et acétoarsénite de cuivre) ou, à petite dose, comme médicament contre les dermatoses, le paludisme ou l'asthme.

- 2) Pentaoxyde de diarsenic (anhydride arsénique) (As_2O_5). On l'obtient par l'oxydation du trioxyde d'arsenic ou la déshydratation de l'acide arsénique. C'est une poudre blanche, très vénéneuse, qui se dissout lentement dans l'eau en donnant de l'acide arsénique. Il sert dans la fabrication de l'acide arsénique, comme oxydant, etc.

- 3) Acide arsénique. Sous le nom d'acide arsénique, on désigne l'acide orthoarsénique ($\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) et les autres hydrates de l'anhydride arsénique (acides pyro- ou méta-arséniques, etc.) qui cristallisent en aiguilles incolores. Ce sont des poisons violents.

L'acide arsénique sert notamment à fabriquer les colorants organiques (fuchsine, etc.), les arséniates ou les dérivés organiques de l'arsenic employés comme médicaments ou comme insecticides.

Les hydrures d'arsenic (arséniures d'hydrogène) en particulier, l'hydrogène arsénié AsH_3 , relèvent du n° 2850.

L. Composés du carbone

- 1) Oxyde de carbone (protoxyde de carbone, carbonyle) (CO). C'est un gaz toxique, incolore et insipide; on le présente à l'état comprimé. Les propriétés réductrices de ce gaz sont utilisées notamment en métallurgie.

- 2) Dioxyde de carbone (anhydride carbonique, gaz carbonique) (CO_2), improprement appelé acide carbonique. On l'obtient par combustion du carbone ou à partir des calcaires traités à la chaleur ou par les acides.

C'est un gaz incolore, une fois et demie plus lourd que l'air, à saveur piquante, éteignant les corps enflammés, présenté soit à l'état liquide comprimé dans des cylindres en acier, soit à l'état solide en cubes sous pression entourés de parois isolantes (neige carbonique, glace carbonique, carboglace).

On l'utilise en métallurgie, en sucrerie ou pour la gazéification des boissons. A l'état liquide il sert aussi à faire monter la bière par pression, ainsi que pour la préparation de l'acide salicylique, comme extincteur, etc. L'anhydride carbonique solide, qui permet d'atteindre une température de $-80\text{ }^\circ\text{C}$, est utilisé pour la réfrigération.

- 3) Cyanure d'hydrogène (acide cyanhydrique, acide prussique) (HCN). On l'obtient par l'action de l'acide sulfurique sur un cyanure ou par l'action de catalyseurs sur des mélanges de gaz ammoniac et d'hydrocarbures.

C'est un liquide incolore, soluble dans l'eau, moins dense que celle-ci, à odeur d'amandes amères, très toxique; il se conserve mal lorsqu'il est impur ou en solutions étendues.

On l'emploie en synthèse organique (notamment pour la production du cyanure de vinyle sous l'action de l'acétylène) ou comme parasiticide.

- 4) Acides isocyanique, thiocyanique ou fulminique.

M. Composés du silicium

Dioxyde de silicium (anhydride silicique, silice pure, oxyde silicique) (SiO_2), qui est obtenu en précipitant les silicates par les acides ou en décomposant les halogénures de silicium sous l'action de l'eau et de la chaleur.

Il se présente, soit à l'état amorphe, en poudre blanche (blanc de silice, fleur de silice, silice calcinée) ou en granulés vitreux (silice vitreuse) ou encore sous forme gélatineuse (gel de silice ou silice hydratée), soit en cristaux (tridymite et cristobalite).

La silice résiste aux acides, d'où son emploi à l'état fondu pour la fabrication de verrerie de laboratoires ou d'appareils industriels peu fusibles, pouvant être chauffés ou refroidis brusquement sans rupture (voir les Considérations générales du Chapitre 70). La silice anhydre en poudre fine est employée notamment comme matière de charge dans la fabrication de différents types de caoutchouc naturel et synthétique et autres élastomères, ainsi que comme agent épaississant ou thixotropique pour différentes matières plastiques, encres d'imprimerie, peintures, vernis et adhésifs. La silice fumée (pyrogénique), obtenue

par combustion de tétrachlorure de silicium ou trichlorosilane dans un four hydrogène-oxygène, est utilisée également dans le polissage chimico-mécanique des pastilles de silicium ainsi que comme agent fluidifiant et de suspension pour un certain nombre de produits. La fumée de silice (récoltée en tant que sous-produit de la production de silicium, de ferrosilicium et de zircon) est également utilisée, en règle générale, en tant qu'additif pouzzolanique dans le béton, le fibrociment, ou les mortiers réfractaires, et comme additif dans les polymères. La silice gélatineuse déshydratée ou gel de silice activé (silicagel, actigel) sert à sécher les gaz.

Sont exclus de la présente position:

- a) *Les silices naturelles, par exemple le quartz et la terre de diatomées (Chapitre 25, à l'exception des variétés de silice constituant des pierres gemmes - voir la Note explicative des n^{os} 7103 et 7105).*
- b) *La silice à l'état de suspension colloïdale est classée dans le n^o 3824, à moins qu'elle ne soit préparée spécialement pour un usage déterminé (comme apprêt dans l'industrie textile, par exemple). Dans ce dernier cas elle relève du n^o 3809.*
- c) *Le gel de silice additionné de sels de cobalt jouant le rôle d'indicateurs d'humidité (n^o 3824).*

N. Acides complexes

Rentrent également dans la présente position, pour autant qu'ils ne soient pas repris ailleurs, les acides complexes de composition chimique définie (à l'exclusion des mélanges) constitués soit par deux ou plusieurs acides minéraux d'éléments non métalliques (chloroacides, par exemple), soit par un acide d'élément non métallique et par un acide contenant un élément métallique (par exemple les acides borotungstique et silicotungstique).

L'antimoine étant, dans la Nomenclature, considéré comme un métal, les anhydrides antimonieux et antimonique relèvent du n^o 2825.

SOUS-CHAPITRE III

Dérivés halogénés, oxyhalogénés ou sulfurés des éléments non métalliques

Considérations générales

Ce Sous-Chapitre comprend des produits qui, bien que désignés sous des noms (chlorures, sulfures, etc.) rappelant ceux des sels de métaux des hydracides repris au Sous-Chapitre V, constituent, en réalité, des combinaisons non métalliques comprenant:

- 1) Soit, d'une part, un halogène et, d'autre part, un élément non métallique autre que l'oxygène ou l'hydrogène (dérivés halogénés des éléments non métalliques).
- 2) Soit les mêmes dérivés qu'au 1) ci-dessus, combinés avec de de l'oxygène (oxyhalogénures).
- 3) Soit, d'une part, le soufre, d'autre part, un élément non métallique autre que l'oxygène ou l'hydrogène (dérivés sulfurés des éléments non métalliques).

Les oxysulfures des éléments non métalliques (soufre + oxygène + élément non métallique) ne relèvent pas de ce Sous-Chapitre; ils entrent dans le n^o 2853.

Les halogénures et oxyhalogénures des métaux et les sulfures des métaux (voir les Considérations générales du Sous-Chapitre I) ou de l'ion d'ammonium (NH₄⁺) entrent dans le Sous-Chapitre V, exception faite des composés de métaux précieux (n^o 2843) et des composés des n^{os} 2844, 2845, 2846 ou 2852.

2812. Halogénures et oxyhalogénures des éléments non métalliques**A. Chlorures d'éléments non métalliques**

Parmi les composés binaires repris ici, les plus importants sont les suivants:

- 1) Chlorures d'iode.
 - a) Monochlorure d'iode (protochlorure) (ICl), obtenu par l'action directe du chlore sur l'iode. C'est un liquide brun foncé au-dessus de 27 °C; au-dessous de cette température, il se présente en cristaux rougeâtres. Sa densité est voisine de 3. Il est décomposable par l'eau et brûle dangereusement la peau. On l'emploie en synthèse organique comme agent iodurant.
 - b) Trichlorure d'iode (ICl₃), obtenu de la même manière que le monochlorure d'iode ou à partir de l'acide iodhydrique. Il se présente en aiguilles jaunes, solubles dans l'eau, de densité voisine de 3. Ses utilisations sont les mêmes que celles du monochlorure. Il sert aussi en médecine.
- 2) Dichlorure de disoufre.
 - a) Monochlorure de soufre (protochlorure)(S₂Cl₂), obtenu par l'action du chlore sur le soufre. Liquide jaune ou rougeâtre, fumant à l'air, décomposable par l'eau, à odeur suffocante, de densité 1,7 environ, il constitue le chlorure de soufre du commerce. Solvant du soufre, il est employé pour la vulcanisation à froid du caoutchouc ou de la gutta-percha.
 - b) Dichlorure de soufre (SCl₂) préparé à partir du monochlorure. C'est un liquide brun rougeâtre, également décomposable par l'eau, peu stable, de densité 1,6 environ. Il sert aussi à vulcaniser le caoutchouc à froid et est utilisé comme agent chlorurant dans la fabrication des colorants de synthèse (préparation du thioindigo, en particulier).
- 3) Chlorures de phosphore.
 - a) Trichlorure de phosphore (protochlorure) (PCl₃). Obtenu par l'action directe du chlore sur le phosphore, ce produit se présente sous la forme d'un liquide incolore, de densité 1,6 environ, corrosif, à odeur irritante, lacrymogène, fumant à l'air humide, se décomposant au contact de l'eau. On l'emploie dans l'industrie céramique pour obtenir des effets de lustre et surtout comme agent de chloruration dans les synthèses organiques (fabrication des chlorures d'acides, des colorants organiques, etc.).
 - b) Pentachlorure de phosphore (PCl₅). Préparé à partir du trichlorure, il se présente en cristaux blancs ou jaunâtres, de densité 3,6 environ. Comme le précédent, il fume à l'air humide, se décompose au contact de l'eau et est lacrymogène. On l'emploie également en chimie organique comme chlorurant ou comme catalyseur (pour préparer le chlorure d'isatine, par exemple).

Le chlorure de phosphonium (PH₄Cl) relève du n° 2853.

- 4) Chlorures d'arsenic.

Le trichlorure d'arsenic (AsCl₃) obtenu par l'action du chlore sur l'arsenic ou de l'acide chlorhydrique sur le trioxyde d'arsenic, est un liquide incolore, à l'aspect huileux, fumant à l'air, très toxique.

- 5) Chlorures de silicium.

Le tétrachlorure de silicium (SiCl₄) est obtenu en faisant agir du chlore sur un mélange de silice et de charbon ou encore sur du silicium, du bronze de silicium ou du ferro-silicium. C'est un liquide incolore, de densité 1,5 environ, émettant dans une atmos-

phère humide des fumées blanches suffocantes (chlorure d'hydrogène (HCl)). Il est décomposé par l'eau avec production de silice gélatineuse et dégagement de vapeurs de HCl. Il sert à la préparation de la silice et de silicium très pur, ainsi que des silicures, ou à la production de rideaux de fumée.

Les dérivés de substitution des silicures d'hydrogène, tels que le trichlorosilicométhane (trichlorosilane) (SiHCl₃), relèvent du n° 2853.

Le tétrachlorure de carbone (CCl₄) et l'hexachlorure de carbone (C₂Cl₆) constituent des dérivés chlorés des hydrocarbures (respectivement le tétrachlorométhane, l'hexachloroéthane) relevant du n° 2903. L'hexachlorobenzène (ISO) (C₆Cl₆), l'octochloronaphtalène (C₁₀Cl₈) et les autres chlorures de carbone sont également classés au n° 2903.

B. Oxychlorures d'éléments non métalliques

Parmi les composés ternaires repris ici, on peut citer les suivants:

1) Oxychlorures de soufre.

a) Chlorure de thionyle (oxydichlorure de soufre, chlorure de sulfinyle) (SOCl₂). Il est obtenu par oxydation du dichlorure de soufre avec du trioxyde de soufre ou du chlorure de sulfuryle. Liquide incolore, de densité voisine de 1,7, émettant des vapeurs étouffantes, décomposé par l'eau. On l'emploie pour produire les chlorures organiques.

b) Dioxydichlorure de soufre (chlorure de sulfonyle, chlorure de sulfuryle, dichlorhydrine sulfurique) (SO₂Cl₂). Obtenu par l'action du chlore sur le gaz sulfureux sous l'influence de rayons solaires ou en présence d'un catalyseur (camphre ou charbon activé). Liquide incolore, de densité 1,7 environ, fumant à l'air, décomposé par l'eau, corrosif. Agent de chloruration ou de sulfonation en synthèse organique, il sert à fabriquer les chlorures d'acides.

L'acide chlorosulfurique (monochlorhydrine sulfurique) (ClSO₂.OH) est repris au n° 2806.

2) Oxydichlorure de sélénium.

L'oxydichlorure de sélénium, généralement appelé chlorure de sélényle (SeOCl₂), est analogue au chlorure de thionyle. On l'obtient par l'action du tétrachlorure de sélénium sur l'anhydride sélénieux. Au-dessus de 10 °C, c'est un liquide jaune, fumant à l'air; au-dessous de cette température, il donne des cristaux incolores; sa densité est voisine de 2,4; il est décomposable par l'eau. Il sert en synthèse organique ou pour décaminer les cylindres de moteurs à explosion.

3) Oxychlorure d'azote (chlorure de nitrosyle) (NOCl).

L'oxychlorure d'azote est un gaz toxique jaune orangé, à odeur suffocante, employé comme agent d'oxydation.

4) Oxychlorure de phosphore (oxytrichlorure de phosphore, chlorure de phosphoryle) (POCl₃).

L'oxytrichlorure de phosphore est obtenu, soit à partir du trichlorure de phosphore traité par le chlorate de potassium, soit à partir du pentachlorure de phosphore soumis à l'action de l'acide borique, soit encore par l'action de l'oxychlorure de carbone sur du phosphate tricalcique. C'est un liquide incolore, de densité 1,7 environ, à odeur irritante, fumant à l'air humide, décomposable par l'eau. Il est employé comme agent de chloruration dans les synthèses organiques. On l'utilise aussi dans la fabrication de l'anhydride acétique ou de l'acide chlorosulfonique.

- 5) Dichlorure de carbonyle (phosgène, chlorure de carbonyle, oxydichlorure de carbone) (COCl_2).

L'oxydichlorure de carbone est obtenu par l'action du chlore sur l'oxyde de carbone en présence de noir animal ou de charbon de bois ou par l'action de l'oléum sur le tétrachlorure de carbone. C'est un produit incolore, liquide au-dessous de 8 °C, gazeux à température supérieure; on le présente à l'état comprimé ou liquéfié dans d'épais récipients d'acier. Présenté à l'état dissous dans le toluol ou le benzol, il relève du n° 3824.

Lacrymogène et très toxique, c'est un agent de chloruration, très utilisé, d'autre part, en synthèse organique, notamment pour l'obtention des chlorures d'acides, des dérivés aminés, de l'auramine (cétone de Michler), de produits intermédiaires dans l'industrie des colorants organiques, etc.

C. Autres halogénures et oxyhalogénures des éléments non métalliques

Il s'agit ici des autres halogénures d'éléments non métalliques: fluorures, bromures et iodures.

- 1) Fluorures.

- a) Pentafluorure d'iode (IF_5), liquide fumant.
- b) Fluorures de phosphore ou de silicium.
- c) Trifluorure de bore (BF_3). Obtenu en traitant à chaud le fluorure de calcium naturel (fluorine) et l'anhydride borique pulvérisés, en présence d'acide sulfurique. C'est un gaz incolore, fumant à l'air, carbonisant les produits organiques et très avide d'eau avec laquelle il donne de l'acide fluoborique. On l'utilise comme déshydratant ou comme catalyseur, en chimie organique. Il forme des composés complexes avec les produits organiques (avec l'acide acétique, l'éther éthylique, phénol, etc.); ces composés, qui sont aussi utilisés comme catalyseurs, relèvent du n° 2942.

- 2) Bromures.

- a) Bromure d'iode (monobromure) (IBr). Préparé par broyage des éléments constitutifs, ce produit se présente en masse cristalline, d'un rouge noirâtre, ayant un peu l'aspect de l'iode; il est soluble dans l'eau. Il sert en synthèse organique.
- b) Bromures de phosphore.

Le tribromure de phosphore (PBr_3), obtenu par l'action du brome sur le phosphore dissous dans le sulfure de carbone, est un liquide incolore, fumant à l'air, décomposé par l'eau, de densité voisine de 2,8. Il sert en synthèse organique.

Le bromure de phosphonium (PH_4Br) relève du n° 2853; les bromures de carbone du n° 2903.

- 3) Iodures.

- a) Iodures de phosphore.

Le diiodure de phosphore (P_2I_4), obtenu par l'action de l'iode sur du phosphore dissous dans le sulfure de carbone, est en cristaux orangés, émettant des vapeurs rutilantes.

Le triiodure de phosphore (PI_3), obtenu par un procédé similaire, cristallise en lamelles rouge foncé.

L'iodure de phosphonium (PH_4I) relève du n° 2853.

- b) Iodures d'arsenic.
Le triiodure d'arsenic (AsI_3), en tables cristallines rouges, est obtenu à partir des constituants; il est toxique et volatil. Il sert en médecine ou comme réactif de laboratoire.
 - c) Combinaisons de l'iode avec les autres halogènes. Voir ci-dessus A 1), C 1) a) et C 2) a).
- 4) Oxyhalogénures autres que les oxychlorures.
- a) Oxyfluorures, tels que l'oxytrifluorure de phosphore (fluorure de phosphoryle) (POF_3).
 - b) Oxybromures, tels que l'oxydibromure de soufre (bromure de thionyle) ($SOBr_2$), liquide orangé et l'oxytribromure de phosphore (bromure de phosphoryle) ($POBr_3$), en cristaux lamellaires.
 - c) Oxyiodures.

2813. Sulfures des éléments non métalliques; trisulfure de phosphore du commerce

Parmi les composés binaires repris ici, les plus importants sont les suivants.

- 1) Disulfure de carbone (sulfure de carbone) (CS_2).

Le disulfure de carbone est obtenu par l'action des vapeurs de soufre sur le carbone incandescent. Liquide incolore, toxique, non miscible à l'eau, plus dense que celle-ci (densité 1,3 environ) à odeur d'œufs pourris quand il est impur, dangereux à respirer et à manipuler, car il est volatil et très inflammable. On le présente dans des récipients en grès, métal ou verre, entourés de paille ou d'osier et très soigneusement bouchés.

C'est un solvant et un détersif, qui sert à de nombreux usages: extraction des huiles ou des graisses, des huiles essentielles, dégraissage des os, thérapeutique, industries des textiles artificiels ou du caoutchouc. Il est aussi employé en agriculture (en injections souterraines pour la destruction des insectes, du phylloxera, etc.). Pour ces derniers usages, on le transforme parfois en sulfocarbonate de potassium (n° 2842). (Voir la Note explicative du n° 3808).

- 2) Disulfure de silicium (SiS_2).

Le disulfure de silicium est obtenu par l'action de la vapeur de soufre sur le silicium très fortement chauffé. C'est un corps blanc, cristallisant en aiguilles volatiles. Il décompose l'eau en produisant de la silice gélatineuse.

- 3) Sulfures d'arsenic.

Il s'agit ici des sulfures artificiels, obtenus soit à partir des sulfures naturels, soit à partir de l'arsenic ou de l'anhydride arsénieux sur lesquels on fait agir du soufre ou du sulfure d'hydrogène.

- a) Disulfure de diarsenic (réalgar artificiel, faux réalgar, sulfure rouge) (As_2S_2 ou As_4S_4). Produit toxique, qui se présente en cristaux vitreux rouges ou orangés, de densité 3,5 environ, se volatilissant sans fondre. On l'emploie en pyrotechnie pour obtenir des feux artificiels (en mélange avec le nitrate de potassium et le soufre), en peinture (rubis d'arsenic) ou en mégisserie pour l'épilage des peaux.
- b) Trisulfure de diarsenic (sesquisulfure d'arsenic) (orpin artificiel, faux orpiment, sulfure jaune) (As_2S_3). C'est une poudre jaune, toxique, de densité 2,7 environ, inodore, insoluble dans l'eau. Outre les usages indiqués pour le bisulfure, il sert de colorant en tannerie ou en caoutchouterie, comme parasiticide ou en médecine

en raison de son pouvoir de détruire les végétations morbides. Il forme avec les sulfures alcalins des sulfoarsénites classés au n° 2842.

- c) Pentasulfure de diarsenic (As_2S_5). Ce produit, qui n'existe pas à l'état naturel, est un solide amorphe, jaune clair, insoluble dans l'eau. On l'emploie comme pigment. Il forme également avec les sulfures alcalins des sulfoarsénates classés au n° 2842.

Les sulfures d'arsenic naturels (bisulfure ou réalgar, trisulfure ou orpiment) sont repris au n° 2530.

4) Sulfures de phosphore.

- a) Trisulfure de tétraphosphore (P_4S_3). Obtenu à partir des constituants, c'est un solide gris ou jaune, de densité 2,1 environ, qui se présente à l'état amorphe ou sous forme de cristaux. Ce produit, d'odeur alliacée, dont les poussières sont assez dangereuses à respirer, n'est pas très toxique; il est décomposé par l'eau bouillante, mais inaltérable à l'air. C'est le moins altérable des sulfures de phosphore. Il sert à fabriquer les pentasulfures. On peut le substituer au phosphore dans la fabrication des allumettes de sûreté. On l'utilise aussi en synthèse organique.
- b) Pentasulfure de diphosphore (P_2S_5 ou P_4S_{10}). Il se présente en cristaux jaunes, de densité 2,03 à 2,09. Il sert aux mêmes usages que le tétraphosphore trisulfure ou pour préparer des agents de flottation des minerais.
- c) Trisulfure de phosphore du commerce. Le produit dit trisulfure de phosphore est un mélange auquel on attribue la formule P_2S_3 . Il est en masses cristallines gris jaunâtre et est décomposé par l'eau. Il sert en synthèse organique.

Sont exclus de la présente position:

- a) *Les combinaisons binaires de soufre avec les halogènes (telles que les chlorures de soufre) (n° 2812).*
- b) *Les oxysulfures (tels que ceux d'arsenic, de carbone, de silicium) et les sulfohalogénures d'éléments non métalliques (tels que le chlorosulfure de phosphore et le chlorure de thiocarbonyle) (n° 2853).*

SOUS-CHAPITRE IV

Bases inorganiques et oxydes, hydroxydes et peroxydes de métaux

Considérations générales

Les bases sont des composés caractérisés par un radical hydroxyle (OH) et qui, sous l'action des acides, donnent des sels; à l'état liquide ou en solution aqueuse, ce sont des électrolytes donnant à la cathode un métal ou un ion analogue (ammonium (NH_4^+)).

Les oxydes de métaux résultent de la combinaison d'un métal avec l'oxygène. Un grand nombre de ces oxydes peuvent se combiner avec une ou plusieurs molécules d'eau pour se transformer en hydroxydes (hydrates).

La plupart des oxydes sont basiques, car leur hydroxyde se comporte comme une base. Cependant, il existe des oxydes qui, dans tous les cas (oxydes-anhydrides) ou, ce qui est plus fréquent, dans certains cas seulement (oxydes indifférents ou amphotères), se transforment en sels sous l'action des bases alcalines ou autres; ils constituent les anhydrides d'acides, isolés ou non, correspondant à leurs hydrates ou hydroxydes.

Certains oxydes peuvent être considérés comme résultant de la combinaison d'un oxyde basique avec un oxyde anhydride: on les appelle oxydes salins.

Le présent Sous-Chapitre comprend:

- 1) Les oxydes, hydroxydes et peroxydes de métaux, qu'ils soient basiques, acides, amphotères ou salins.
- 2) Les autres bases inorganiques ne contenant pas d'oxygène, comme le gaz ammoniac du n° 2814, et l'hydrazine (n° 2825) ou ne contenant pas de métal, comme l'hydroxylamine (n° 2825).

Il y a lieu d'exclure notamment du présent Sous-Chapitre:

- a) *Les oxydes et hydroxydes qui entrent dans le Chapitre 25, en particulier la magnésie (oxyde de magnésium), même pure, la chaux ordinaire et la chaux hydraulique (oxyde et hydroxyde de calcium impurs).*
- b) *Les oxydes et hydroxydes constituant des minerais (n°s 2601 à 2617), des scories, battitures, cendres, crasses, écumes ou autres résidus métallifères (n°s 2618 à 2620).*
- c) *Les oxydes, peroxydes et hydroxydes de métaux précieux (n° 2843), d'éléments radioactifs (n° 2844), des métaux des terres rares, de l'yttrium ou du scandium ou des mélanges de ces métaux (n° 2846), ou de mercure (n° 2852).*
- d) *Les composés oxygénés de l'hydrogène sont repris aux n°s 2201 (eau), 2845 (eau lourde), 2847 (peroxyde), 2853 (eaux distillées, de conductibilité ou de même degré de pureté, y compris les eaux permutées).*
- e) *Les matières colorantes à base d'oxydes de métaux (n° 3206), les pigments, opacifiants et couleurs préparés, les compositions vitrifiables et les préparations similaires pour la céramique, l'émaillerie ou la verrerie (n° 3207), ainsi que les autres préparations du Chapitre 32, constituées par des oxydes, hydroxydes ou bases mélangés d'autres produits.*
- f) *Les préparations opacifiantes pour le matage de la rayonne (n° 3809) et les compositions pour le décapage des métaux (n° 3810).*
- g) *Les pierres gemmes et les pierres naturelles ou synthétiques (n°s 7102 à 7105).*

2814. Ammoniac anhydre ou en solution aqueuse (ammoniaque)

L'ammoniac est obtenu soit à partir des eaux ammoniacales impures provenant de l'épuration du gaz de houille ou des cokeries (voir la Note explicative du n° 3825, rubrique A) 3)), soit par divers procédés de synthèse à partir de l'hydrogène et de l'azote.

Cette position comprend:

- 1) L'ammoniac anhydre (NH₃), gaz incolore, moins dense que l'air et facilement liquéfiable sous pression. Il est présenté dans des cylindres métalliques (bouteilles).
- 2) L'ammoniac en solution aqueuse (alcali volatil ou ammoniaque) (NH₄OH), hydroxyde d'un élément fictif, l'ammonium (NH₄). Ces solutions (en général à 20, 27 ou 34% de NH₃), présentées dans des récipients bien bouchés, sont incolores ou jaunâtres. Les solutions alcooliques d'ammoniaque relèvent du n° 3824.

L'ammoniac a des applications très nombreuses. Il est utilisé dans diverses fabrications chimiques (acide nitrique ou nitrates, sulfate d'ammonium, autres sels ammoniacaux ou engrais azotés, carbonate de sodium, cyanures, dérivés organiques aminés (la naphtylamine, par exemple), etc. Il émulsionne les corps gras et les résines et constitue un détergent pour le détachage, la préparation de mixtures à brillanter, le traitement du latex, le dévernissage, etc. L'ammoniac liquéfié sert dans les appareils frigorifiques.

2815. Hydroxyde de sodium (soude caustique); hydroxyde de potassium (potasse caustique); peroxydes de sodium ou de potassium

A. Hydroxyde de sodium (soude caustique)

L'hydroxyde de sodium (NaOH) constitue la soude caustique. Il ne faut pas confondre ce produit avec la soude du commerce, qui consiste en carbonate de sodium (n° 2836).

L'hydroxyde de sodium est obtenu notamment par action du lait de chaux sur du carbonate de sodium ou par électrolyse du chlorure de sodium. Il peut se présenter en solution aqueuse ou sous forme solide anhydre. La déshydratation de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium donne le produit à l'état solide sous forme de flocons ou de morceaux. A l'état pur, le produit chimique se présente en cubes ou en pastilles dans des flacons en verre.

La soude solide attaque la peau et détruit les muqueuses. Elle est déliquescente et très soluble dans l'eau. Aussi doit-on la conserver dans des récipients en acier bien fermés.

La soude caustique est une base forte qui a de nombreuses applications industrielles: préparation de certaines pâtes de bois chimiques par élimination de la lignine, fabrication de la cellulose régénérée, mercerisage du coton, métallurgie du tantale ou du niobium, obtention de savons durs, fabrication de nombreux produits chimiques et notamment de composés phénoliques: phénol, résorcine, alizarine, etc.

Les lessives sodiques résiduelles du traitement des pâtes de cellulose à la soude ou au sulfate relèvent du n° 3804; on peut en extraire la soude caustique, ainsi que le tall oil du n° 3803.

Les mélanges de soude caustique et de chaux appelés chaux sodées sont classés au n° 3824.

B. Hydroxyde de potassium (potasse caustique)

L'hydroxyde de potassium (KOH) ou potasse caustique, qui doit être distingué du carbonate de potassium (n° 2836) ou potasse du commerce (terme employé abusivement dans certains pays pour désigner un sel de potassium quelconque et notamment le chlorure) présente de grandes analogies avec l'hydroxyde de sodium décrit ci-dessus.

On l'obtient surtout par électrolyse de solutions de chlorure de potassium naturel du n° 3104. On extrait aussi la potasse caustique par action du lait de chaux sur le carbonate de potassium (potasse à la chaux). L'hydroxyde de potassium pur est obtenu à l'alcool ou par double décomposition de baryte et de sulfate de potassium.

Ce produit se présente sous la forme de solution aqueuse (lessive de potasse) plus ou moins concentrée (le plus souvent à 50 % environ) ou de potasse solide, renfermant, entre autres impuretés, du chlorure de potassium. On le conserve de la même manière que la soude caustique et il présente les mêmes propriétés.

Il est utilisé notamment pour la fabrication des savons mous, le décapage des pièces à métalliser ou à repeindre, le blanchiment, la fabrication du permanganate de potasse. On l'emploie aussi en médecine comme rongeur des chairs, sous la forme de bâtonnets (pierre à cautères); associé à la chaux, pour cet usage, il relève des n°s 3003 ou 3004.

C. Peroxyde de sodium

Le peroxyde de sodium (dioxyde de disodium) (Na_2O_2), obtenu par combustion du sodium, est une poudre blanche ou jaunâtre, de densité 2,8 environ, très déliquescente, décomposée par l'eau avec production de chaleur et formation de peroxyde d'hydrogène. On le présente aussi en pains renfermés dans des boîtes métalliques soudées.

On l'emploie en savonnerie, pour le blanchiment des tissus, comme agent oxydant en synthèse organique ou pour épurer l'air confiné, dans les sous-marins notamment. Associé à des catalyseurs (traces de sels de cuivre, de nickel, etc.) pour l'obtention rapide de peroxyde d'hydrogène (oxylithe), il constitue une préparation du n° 3824.

D. Peroxyde de potassium

Le peroxyde de potassium (dioxyde de dipotassium) (K_2O_2) présente les plus grandes analogies avec le peroxyde de sodium, au point de vue des procédés d'obtention, des propriétés et des usages.

2816. Hydroxyde et peroxyde de magnésium; oxydes, hydroxydes et peroxydes, de strontium ou de baryum

A. Hydroxyde et peroxyde de magnésium

- 1) Hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$). C'est une poudre blanche, plus lourde que l'oxyde, stable, mais se carbonatant lentement à l'air. On l'emploie en pharmacie.
- 2) Peroxyde de magnésium (dioxyde) (MgO_2). Préparé par l'action du peroxyde d'hydrogène sur l'hydroxyde, ce corps se présente sous la forme d'une poudre blanche, à peu près insoluble dans l'eau, contenant de l'oxyde à l'état d'impureté. On l'emploie pour le blanchiment des plumes, la préparation de dentifrices ou comme antiseptique gastro-intestinal.

L'oxyde de magnésium est exclu (n° 2519 ou, s'il est en cristaux cultivés d'un poids unitaire égal ou supérieur à 2,5 g, n° 3824).

B. Oxyde, hydroxyde et peroxyde de strontium

- 1) Oxyde de strontium (protoxyde, strontiane anhydre ou caustique) (SrO). Préparé par calcination du carbonate de strontium précipité, c'est une poudre blanche, poreuse, hygroscopique, soluble dans l'eau, altérable à l'air. Il sert en pyrotechnie, en médecine ou pour la préparation de l'hydroxyde de strontium ou de pigments.
- 2) Hydroxyde de strontium ($Sr(OH)_2$). Il se présente à l'état anhydre et amorphe ou cristallisé avec 8 H_2O et se carbonate à l'air. On l'emploie en verrerie. Il sert aussi à préparer des sels de strontium ou des pigments lumineux.
- 3) Peroxyde de strontium (dioxyde) (SrO_2). Préparé par action de l'oxygène sur l'oxyde, il se présente sous la forme d'une poudre blanche, décomposée par l'eau chaude. Utilisé en pyrotechnie.

C. Oxyde, hydroxyde et peroxyde de baryum

- 1) Oxyde de baryum (baryte anhydre) (BaO). Ce produit ne doit pas être confondu avec le sulfate naturel de baryum, appelé parfois barytine ou baryte. Il est obtenu par calcination du nitrate précipité ou du carbonate précipité de baryum ou encore par hydrolyse du silicate de baryum. Il se présente sous le même aspect que l'oxyde de strontium, mais est plus lourd (densité 5,5 environ) et peut cristalliser. Il sert à préparer l'hydroxyde et le peroxyde de baryum, ainsi que le baryum-métal.

N'entre pas ici l'oxyde de baryum impur provenant d'une simple calcination de la withérite (n° 2511).

- 2) Hydroxyde de baryum ($Ba(OH)_2$). Ce corps se présente généralement en cristaux lamellaires blanchâtres et efflorescents (avec 8 H_2O). L'eau de baryte est la solution aqueuse d'hydroxyde. Il est employé en verrerie, pour la production de verres contre les rayons Roentgen ou en poterie pour l'obtention de couvertes. Il sert aussi à épurer les eaux industrielles ou à fabriquer la potasse caustique ou divers composés barytiques.
- 3) Peroxyde de baryum (dioxyde, baryte oxygénée) (BaO_2). Préparé par chauffage de l'oxyde dans l'air décarbonaté, le peroxyde est en poudre blanche ou en morceaux

grisâtres, de densité 5 environ, insolubles. Décomposé par l'eau avec production de peroxyde d'hydrogène, il est utilisé pour la fabrication de celui-ci.

2817. Oxyde de zinc; peroxyde de zinc

A. Oxyde de zinc

L'oxyde de zinc (blanc de zinc) (ZnO) est obtenu par la combustion de vapeur de zinc avec l'oxygène de l'air. La vapeur de zinc est obtenue par vaporisation de zinc métallique (procédé indirect ou français) ou par la réduction de matières premières contenant du zinc oxydé tels que les minerais de zinc (blende grillée ou calamine du n° 2608) avec du carbone (procédé direct ou américain). Dans ces procédés, l'oxyde est recueilli dans des filtres à manche ou des chambres où se déposent des oxydes de plus en plus purs.

Dans le procédé par voie humide, le zinc est lixivié à partir de matières premières contenant du zinc, puis précipité sous forme d'hydroxyde ou de carbonate de zinc. Le précipité est filtré, lavé, séché et calciné en ZnO . L'oxyde de zinc est une fine poudre blanche jaunissant à la chaleur. Il est amphotère, soluble dans les acides et les alcalis.

L'oxyde de zinc est notamment utilisé dans les peintures industrielles. On l'emploie également dans l'industrie du caoutchouc, de la céramique, de la fabrication du verre, de l'électronique et de la pharmacie. L'oxyde de zinc est également un précurseur d'une grande variété de sels minéraux et organiques utilisés dans la fabrication de matières plastiques.

Les zincates du n° 2841 correspondent à cet oxyde amphotère.

B. Peroxyde de zinc

Le peroxyde de zinc (dioxyde) (ZnO_2) est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, utilisée en médecine sous le nom d'ektogan (peroxyde pur ou contenant de l'oxyde de zinc) et servant aussi à préparer des cosmétiques.

N'entrent pas dans cette position:

- a) *L'oxyde naturel de zinc ou zincite (n° 2608).*
- b) *Les résidus de la métallurgie du zinc dits crasses de zinc, qui consistent aussi en oxydes impurs (n° 2620).*
- c) *L'hydroxyde de zinc ($Zn(OH)_2$) ou blanc gélatineux et l'hydrate de peroxyde (n° 2825).*
- d) *L'oxyde de zinc impur appelé parfois gris de zinc (n° 3206).*

2818. Corindon artificiel, chimiquement défini ou non; oxyde d'aluminium; hydroxyde d'aluminium

A. Corindon artificiel, chimiquement défini ou non

Le corindon artificiel résulte de la fusion de l'oxyde d'aluminium dans un four électrique. L'oxyde d'aluminium peut contenir de faibles quantités d'autres oxydes (oxyde de titane, oxyde de chrome, par exemple) provenant du produit primaire (bauxite ou alumine) ou ajoutés pour améliorer la dureté du grain fondu ou modifier la couleur, par exemple. Toutefois, les mélanges mécaniques de corindon artificiel avec d'autres substances, telles que le dioxyde de zirconium, sont exclus (n° 3824).

Le corindon artificiel est présenté en morceaux ou en masses, broyé ou en grains; il résiste mieux que l'alumine à l'action de l'air et aux acides; il est particulièrement dur. On l'utilise comme abrasif, pour la fabrication d'agglomérés réfractaires (mélanges de corindon avec des argiles pures réfractaires ou avec des silicates d'aluminium anhydres, tels que la mullite ou la sillimanite) ou d'ustensiles de laboratoire et dans l'industrie électrique.

B. Oxyde d'aluminium, autre que le corindon artificiel

L'oxyde d'aluminium (alumine anhydre ou calcinée) (Al_2O_3) est obtenu par calcination de l'hydroxyde d'aluminium décrit ci-dessous ou à partir de l'alun ammoniacal. C'est une poudre blanche, légère, insoluble dans l'eau; sa densité est de 3,7 environ.

On l'emploie dans la métallurgie de l'aluminium, pour la charge des couleurs, la fabrication d'abrasifs ou de pierres synthétiques (rubis, saphir, émeraude, améthyste, aigue-marine, etc.), comme déshydratant (dessiccation des gaz), comme catalyseurs (fabrication de l'acétone, de l'acide acétique, opérations de craquage, etc.).

C. Hydroxyde d'aluminium

L'hydroxyde d'aluminium (alumine hydratée) ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) est obtenu au cours de la métallurgie de l'aluminium (voir la Note explicative du Chapitre 76, Considérations générales) par le traitement de la bauxite, mélange d'hydrates d'aluminium en passant par le stade des aluminates (alcalins ou alcalino-terreux).

L'hydroxyde sec est une poudre amorphe, blanche, friable, insoluble dans l'eau. L'hydroxyde humide est en masses gélatineuses (gel d'alumine, alumine gélatineuse).

L'hydroxyde d'aluminium est employé pour la préparation de glaçures céramiques, d'encres d'imprimerie, de produits pharmaceutiques, pour clarifier les liquides, pour la charge des couleurs, pour constituer, en mélange avec du charbon, les peintures anti-rouille ou, en raison de son affinité pour les matières colorantes organiques, pour l'obtention des laques du n° 3205, comme mordant, pour la fabrication du corindon artificiel visé ci-dessus ou des aluns.

A l'hydroxyde d'alumine, amphotère, correspondent les aluminates du n° 2841.

La présente position comprend aussi l'alumine activée, obtenue par traitement thermique contrôlé des aluminates hydratées, avec lequel elles perdent la plupart de l'eau de constitution; l'alumine activée est surtout utilisée comme agent d'adsorption et comme catalyseur.

Ne sont pas compris dans cette position:

- a) *Le corindon naturel, oxyde natif d'aluminium et l'émeri, oxyde d'aluminium contenant de l'oxyde de fer (n° 2513).*
- b) *La bauxite, même à l'état lavé et calciné, mais non purifiée par un traitement chimique (tel que le traitement à la soude) en vue de son utilisation comme électrolyte (n° 2606).*
- c) *La bauxite activée (n° 3802).*
- d) *L'alumine en solution colloïdale (dite alumine soluble) (n° 3824).*
- e) *Le corindon artificiel appliqué sur papier, carton ou autres matières (n° 6805), ou aggloméré en meules ou pierres à aiguiser ou à polir (n° 6804).*
- f) *Les pierres gemmes, oxydes d'aluminium naturels (n°s 7103 ou 7105).*
- g) *Les pierres synthétiques à base d'oxyde d'aluminium telles que celles constituées par du corindon artificiel ou par des mélanges d'alumine et d'oxyde de chrome (rubis artificiel), qui relèvent des n°s 7104 ou 7105.*

2819. Oxydes et hydroxydes de chrome

A. Oxydes de chrome

- 1) Trioxyde de chrome (anhydride chromique) (CrO_3), appelé improprement acide chromique, parce qu'il peut donner naissance aux chromates du n° 2841. Ce produit, de couleur orange ou rouge, déliquescent, à saveur caustique et acide, très soluble dans l'eau, de densité 2,8 environ, est présenté en plaques ou en aiguilles et donne avec l'alcool des mélanges explosifs. Agent oxydant en chimie organique (fabrication de l'isatine, des colorants indigoïques, etc.), il sert aussi en médecine, lorsqu'on le mélange au kieselguhr (épurite), à épurer l'acétylène.

- 2) Trioxyde de dichrome, sesquioxyde de chrome, oxyde vert (Cr_2O_3). Obtenu par calcination des chromates avec un sel ammoniacal ou par réduction des bichromates, il se présente sous la forme d'un produit vert olive, très dur, en poudre ou en cristaux insolubles dans l'eau, de densité 5 environ. A l'état non mélangé, c'est un pigment appelé vert d'oxyde de chrome qu'il ne faut pas confondre avec les mélanges de chromates de plomb et de bleu de Prusse appelés aussi verts de chrome. Ce sesquioxyde de chrome est employé pour l'obtention de peintures industrielles ou d'encre d'imprimerie, en porcelainerie, en verrerie (verres d'optique colorés) ou en caoutchouterie. En raison de sa dureté et de sa résistance à la chaleur, il sert à préparer des compositions abrasives ou des briques réfractaires pour fours métalliques. On l'utilise aussi pour obtenir des produits antirouille ou dans la métallurgie du chrome.

La chromite, oxyde naturel de chrome contenant aussi du fer (fer chromé ou chromite de fer), relève du n° 2610.

B. Hydroxydes de chrome

Sous le nom d'hydroxyde de chrome, on désigne les divers hydrates des oxydes décrits ci-dessus et, en particulier, l'hydrate vert de sesquioxyde ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), obtenu par traitement du bichromate de potassium par l'acide borique; il est employé pour la préparation du vert Guignet. Il existe aussi un hydroxyde de chrome de couleur violette.

2820. Oxydes de manganèse

- 1) Dioxyde de manganèse (anhydride manganoux) (MnO_2). C'est le plus important des oxydes de manganèse. Il est préparé par l'action d'une solution légèrement nitrique de permanganate de potassium sur un sel manganoux, tel que le sulfate. C'est un produit brun ou noirâtre, insoluble dans l'eau, de densité 5 environ, en masse ou en poudre.

Oxydant très actif, il sert en pyrotechnie, dans les synthèses organiques (préparation des oxyanthraquinones, des aminoanthraquinones, etc.), dans les masques à gaz, dans la préparation de siccatifs, comme dépolarisant dans les piles. On l'utilise aussi en verrerie (savon des verriers) généralement pour corriger la teinte jaune du verre. On l'emploie encore en céramique, dans la préparation d'encre typographiques (noir de manganèse), de couleurs (pigments bruns dits bistre minéral, bitume de manganèse), de certains mastics, de pierres synthétiques (grenat artificiel).

Cet oxyde a le caractère d'un anhydride d'où dérivent les manganites du n° 2841.

Ne sont pas compris ici le dioxyde naturel anhydre (pyrolusite) et le dioxyde naturel hydraté (psilomélane), du n° 2602.

- 2) Oxyde de manganèse (protoxyde) (MnO). Poudre grisâtre ou verdâtre, insoluble dans l'eau, de densité 5,1 environ. On l'emploie dans l'impression textile.

L'hydroxyde manganoux relève du n° 2825.

- 3) Trioxyde de dimanganèse (sesquioxyde de manganèse, oxyde de manganèse (III) (oxyde manganique) (Mn_2O_3). Poudre brune ou noire, insoluble dans l'eau, de densité 4,8 environ. On l'utilise dans l'impression textile, comme colorant des poteries ou des verres, pour la préparation de siccatifs (linoléate de manganèse), comme catalyseur en chimie minérale (fabrication de l'acide nitrique) ou en chimie organique. Cet oxyde est basique.

Ne sont pas compris ici le sesquioxyde naturel de manganèse (braunite) (n° 2602) et l'hydroxyde manganique (n° 2825).

- 4) Tetraoxyde de trimanganèse (oxyde salin de manganèse) (Mn_3O_4). Ce corps présente quelques analogies avec l'oxyde salin de fer.

L'oxyde salin naturel de manganèse (hausmannite) est classé au n° 2602.

- 5) Heptaoxyde de dimanganèse (anhydride permanganique) (Mn_2O_7). Liquide brun foncé, qui absorbe l'humidité et détone vers 40 °C.

De cet anhydride dérivent les permanganates du n° 2841.

L'acide permanganique relève du n° 2825.

2821. Oxydes et hydroxydes de fer; terres colorantes contenant en poids 70 % ou plus de fer combiné, évalué en Fe_2O_3

Les terres colorantes à base d'oxyde de fer naturel contenant en poids 70 % ou plus de fer combiné évalué en Fe_2O_3 , entrent dans cette position. Pour déterminer si la limite de 70 % est atteinte, il y a lieu de tenir compte de la teneur totale en fer, exprimée en oxyde ferrique; ainsi une terre colorante naturelle contenant 84 % d'oxyde ferrique, soit 58,8 % de fer à l'état pur, reste classée dans la présente position.

Sous cette réserve, celle-ci comprend les oxydes et hydroxydes artificiels non mélangés indiqués ci-après.

A. Oxydes de fer

Il s'agit ici essentiellement de l'oxyde ferrique (Fe_2O_3) obtenu à partir du sulfate ferreux déshydraté ou de l'oxyde de fer naturel. Il se présente sous la forme d'une poudre très divisée, généralement rouge, mais il peut être aussi violet, jaune ou noir (oxyde violet, jaune ou noir). L'oxyde ferrique constitue un pigment (minium de fer, sanguine, rouge d'Angleterre ou colcotar), soit à l'état pur et il relève alors de cette position, soit mélangé avec des argiles, avec du sulfate de calcium (rouge vénitien), etc., auquel cas il rentre dans le Chapitre 32. On en fait des peintures (de bâtiment, antirouille, etc.), des compositions pour brunir ou polir les métaux ou pour polir les glaces, des couleurs céramiques (oxyde violet) ou des compositions vitrifiables employées dans la fabrication du verre à bouteilles pour rendre la masse fusible. Il sert aussi à préparer la thermitte (en mélange avec l'aluminium en poudre) pour l'aluminothermie, pour purifier le gaz d'éclairage, etc.

B. Hydroxydes de fer

- 1) Hydroxyde ferreux ($Fe(OH)_2$). Obtenu par l'action d'une base alcaline sur un sel ferreux, c'est un solide blanc, se colorant en présence d'oxygène pour se transformer en hydroxyde ferrique.
- 2) Hydroxyde ferrique (oxyde brun) ($Fe(OH)_3$). Il est préparé en faisant agir une base alcaline sur un sel ferrique. C'est un produit couleur de rouille, brun rougeâtre ou à reflets violacés, utilisé comme pigment, soit seul - et il relève alors de cette position - soit en mélange avec le charbon, le brun de Prusse, etc. (safran ou jaune de Mars), auquel cas il rentre dans le n° 3206. Il rentre dans la fabrication de colorants complexes (brun Van Dyck, rouge van Dyck, brun d'Angleterre, brun de Suède). A l'état pur, il est employé comme contrepoison de l'anhydride arsénieux.

C'est un oxyde amphotère qui, après avoir été oxygéné, donne naissance aux ferrates du n° 2841.

Sont exclus de cette position:

- a) *Les terres colorantes à base d'oxydes de fer naturels contenant en poids moins de 70 % de fer combiné évalué en Fe_2O_3 ou mélangées d'autres terres colorantes, ainsi que l'oxyde ferrique micacé à l'état naturel (n° 2530).*
- b) *Les oxydes de fer constituant des minerais du n° 2601: hématites rouges (oligiste, martite, etc.), hématites brunes (minettes ou oxydes hydratés renfermant des carbonates), limonite (oxyde hydraté), magnétite (oxyde magnétique de fer).*
- c) *Les battitures de fer, oxydes impurs qui se détachent superficiellement du fer chauffé au rouge ou martelé (n° 2619).*
- d) *L'oxyde de fer alcalinisé pour l'épuration des gaz (n° 3825).*

- e) *Les oxydes de fer naturels (hématites) constituant des pierres gemmes (n^{os} 7103 ou 7105).*

2822. Oxydes et hydroxydes de cobalt; oxydes de cobalt du commerce

A. Oxydes de cobalt

- 1) Oxyde de cobalt (monoxyde de cobalt, oxyde cobalteux) (CoO), poudre grise, brune ou verdâtre.
- 2) Trioxyde de dicobalt (sesquioxyde de cobalt, oxyde cobaltique) (Co₂O₃), poudre noire.
- 3) Tétraoxyde de tricobalt (oxyde salin de cobalt) (Co₃O₄), poudre noire.
- 4) Oxydes de cobalt du commerce, se présentant généralement sous forme de poudre grisâtre ou noire constituée par du monoxyde de cobalt et par de l'oxyde salin de cobalt dans des proportions variables.

Ces produits servent en émaillerie pour l'obtention de couleurs bleues de grand feu ou en verrerie pour colorer les verres d'optique. On les transforme en silicates (en silicates doubles de cobalt et de potassium, par exemple) pour en faire des couleurs vitrifiables du n^o 3207; ces compositions sont appelées smalt, verre opaque, azur, bleu d'émail, bleu de Sèvres. Le nom de smalt s'applique indistinctement aux oxydes et à ces silicates, les uns et les autres étant obtenus à partir d'un arséniure naturel de cobalt, la smaltine, minerai du n^o 2605. Un certain nombre de pigments de couleur bleue, verte ou violette pour la peinture artistique sont constitués par des oxydes, des aluminates, zincates ou phosphates de cobalt (bleu céleste, bleu ceruléum, vert de cobalt, violet de cobalt).

Les oxydes de cobalt impurs provenant du traitement des minerais argentifères relèvent du n^o 2620.

B. Hydroxydes de cobalt

Sous le nom d'hydroxydes (hydrates) de cobalt, on comprend aussi bien l'hydroxyde de cobalt (II) (Co(OH)₂), employé pour la préparation des siccatifs, que l'hydroxyde de cobalt (III) tels que (Co(OH)₃), obtenu dans la métallurgie du cobalt, et les hydrates d'oxyde salin. Ils servent aux mêmes usages que les oxydes de cobalt.

L'oxyde de cobalt hydraté naturel (hétérogénite) relève du n^o 2605.

2823. Oxydes de titane

Le seul oxyde de titane présentant un intérêt commercial est l'oxyde titanique ou anhydride titanique (dioxyde) (TiO₂), d'où dérivent les titanates du n^o 2841.

C'est une poudre amorphe, dont la densité est voisine de 4, de couleur blanche et jaunissant à la chaleur.

La présente position couvre le dioxyde de titane non mélangé ni traité en surface. *Est toutefois exclu de cette position le dioxyde de titane auquel des composés ont été délibérément ajoutés pendant le processus de fabrication afin d'obtenir les propriétés physiques susceptibles de le rendre apte à un emploi particulier en tant que pigment (n^o 3206) ou à d'autres fins (n^{os} 3815 ou 3824, par exemple).*

Sont également exclus de la présente position:

- a) *L'oxyde naturel de titane (rutile, anatase, brookite) qui est un minerai du n^o 2614.*
- b) *Les acides ortho- et méta-titaniques (Ti(OH)₄ et TiO(OH)₂) (n^o 2825).*

2824. Oxydes de plomb; minium et mine orange

- 1) Oxyde de plomb (monoxyde de plomb) (litharge, massicot) (PbO). En oxydant, par chauffage à l'air, du plomb ou de la céruse (hydro-carbonate de plomb), on obtient d'abord le protoxyde de plomb non fondu ou massicot sous la forme d'une poudre jaune clair, puis, lorsque la température dépasse le rouge sombre, le protoxyde fondu, en poudre ou écailles jaune orangé ou rougeâtre. Le nom de litharge couvre ces deux produits et plus particulièrement le deuxième. On les obtient également comme sous-produits de l'extraction de l'argent à partir des plombs argentifères. Le protoxyde de plomb est employé en verrerie (fabrication des verres plumbeux ou du cristal), en émaillerie, dans la fabrication des allumettes, de couleurs, de siccatifs, etc.
- 2) Tétraoxyde de triplomb (oxyde salin de plomb, minium) (Pb_3O_4). Obtenu à partir du monoxyde de plomb non fondu (massicot), c'est une poudre très dense (densité 8 à 9), toxique, de couleur rouge orangé. Le nom de mine orange s'applique, soit à un minium très pur, plus coloré et moins dense que le minium courant, soit aussi à des oxydes de plomb contenant encore du carbonate de plomb, provenant de la céruse employée dans la préparation. Le minium sert à couper les autres couleurs (rouge de Saturne), à préparer des peintures antirouille ou des mastics, à colorer la cire à cacheter. Il sert également comme couverte de poterie. Plus encore que le protoxyde, il est utilisé dans la fabrication du cristal, du strass ou des verres d'optique, car il confère au verre une grande fusibilité, un éclat particulier et un pouvoir réfringent considérable.
- 3) Dioxyde de plomb (oxyde puce, anhydride plombique) (PbO_2). Préparé en traitant le minium par l'acide nitrique ou en électrolysant le nitrate de plomb, il se présente sous la forme d'une poudre brune, insoluble dans l'eau, pouvant enflammer les matières organiques en contact. C'est un oxydant que l'on utilise en pyrotechnie ou pour fabriquer les allumettes, pour préparer les plaques d'accumulateurs, comme rongeur dans l'industrie textile.

Cet oxyde amphotère donne naissance aux plombates du n° 2841.

2825. Hydrazine et hydroxylamine et leurs sels inorganiques; autres bases inorganiques; autres oxydes, hydroxydes et peroxydes de métaux

Cette position comprend:

- A) L'hydrazine et l'hydroxylamine et leurs sels inorganiques.
- B) Les oxydes, hydroxydes et peroxydes de métaux de ce Chapitre non compris dans les positions précédentes.

Les principaux de ces produits sont indiqués ci-après:

- 1) Hydrazine et ses sels inorganiques.

L'hydrazine ($\text{NH}_2\text{.NH}_2$), produit basique que l'on prépare par l'action de l'ammoniaque sur l'hypochlorite sodique, existe aussi sous forme d'hydrate ($\text{NH}_2\text{.NH}_2\text{.H}_2\text{O}$). C'est un liquide incolore, fumant à l'air, lacrymogène. Réducteur puissant, ce composé est utilisé dans la fabrication d'explosifs d'amorçage ou en synthèse organique.

Les sels inorganiques de l'hydrazine, qui résultent de réactions d'addition avec les acides minéraux, sont également repris ici. Le plus important est le sulfate, en cristaux incolores, peu solubles dans l'eau froide, se décomposant violemment à la chaleur; il est utilisé comme réactif dans les analyses, en métallurgie (pour séparer le polonium du tellure), etc.

Les dérivés organiques de l'hydrazine sont dénommés au n° 2928.

2) Hydroxylamine et ses sels inorganiques.

L'hydroxylamine (NH_2OH), produit basique, s'obtient par hydrolyse du nitrométhane. Il se présente en cristaux incolores, déliquescents, très solubles dans l'eau, fondant à 33 °C, se décomposant avec violence à 130 °C.

Les sels inorganiques de l'hydroxylamine, qui résultent de réactions d'addition avec les acides minéraux, sont également repris ici. Les principaux sont le chlorure, les sulfates et le nitrate, en cristaux blancs ou incolores, solubles dans l'eau. Ils sont utilisés comme réducteurs dans les synthèses organiques, comme antioxydants des acides gras, dans le blanchiment, la teinture ou l'impression des tissus, comme réactifs, etc.

Les dérivés organiques de l'hydroxylamine sont dénommés au n° 2928.

3) Oxyde (hémioxyde) et hydroxyde de lithium. L'oxyde (Li_2O) et son hydroxyde (LiOH) sont obtenus à partir du nitrate de lithium. Ce sont des poudres blanches, solubles dans l'eau, employées en photographie ou pour la préparation des sels de lithium.4) Oxydes et hydroxydes de vanadium. L'oxyde le plus important est pentoxyde de divanadium (anhydride vanadinique) (V_2O_5), obtenu à partir des vanadates naturels du n° 2615 (vanadinite, descloizite, roscoélite) ou du n° 2612 (carnotite). Il se présente à l'état amorphe ou cristallin, en masses ou en poudre, dont la couleur varie du jaune au brun rougeâtre; il rougit sous l'action de la chaleur et est très peu soluble dans l'eau. Il sert à préparer des sels de vanadium, certaines encres ou comme catalyseur (fabrication de l'acide sulfurique, de l'anhydride phtalique, de l'alcool éthylique de synthèse).

Il existe plusieurs hydroxydes qui constituent des acides, d'où dérivent les divers vanadates du n° 2841.

5) Oxydes et hydroxydes de nickel.

1. L'oxyde de nickel (oxyde nickелеux) (NiO). On l'obtient par forte calcination du nitrate ou du carbonate. Suivant le mode de préparation, il se présente sous forme d'une poudre gris verdâtre, plus ou moins dense et plus ou moins noire. Il sert en émaillerie, en verrerie comme colorant, en synthèse organique comme catalyseur. C'est un oxyde basique.

2. L'oxyde nickélique (sesquioxyde) (Ni_2O_3), poudre noire qui sert de colorant en émaillerie ou pour la préparation des plaques d'accumulateurs alcalins.

3. L'hydroxyde nickелеux ($\text{Ni}(\text{OH})_2$), poudre fine de couleur verte utilisée dans le placage électrolytique, comme élément constitutif des plaques d'accumulateurs alcalins ou dans la préparation des catalyseurs au nickel.

Sont exclus de la présente position:

a) *L'oxyde naturel de nickel (bunsénite) (n° 2530).*

b) *Les oxydes de nickel impurs, par exemple les sinters de nickel et l'oxyde de nickel de type granuleux (oxyde de nickel vert) (n° 7501).*

6) Oxydes et hydroxydes de cuivre.

a) Oxyde cuivreux (hémioxyde, protoxyde, sous-oxyde, oxydule, oxyde rouge) (Cu_2O). Obtenu à partir de l'acétate de cuivre ou du sulfate cuivrique. C'est une poudre rouge, cristalline, insoluble dans l'eau. On l'utilise pour colorer les verres en rouge (verres de signalisation), pour la préparation de peintures antirouille, la fabrication de pierres synthétiques (émeraudes artificielles) ou comme fongicide agricole.

b) Oxyde cuivrique (oxyde noir) (CuO). Préparé à partir du nitrate ou du carbonate ou par oxydation du métal. Poudre ou grains noirs, à reflets marrons, insolubles dans l'eau. Pigment utilisé en émaillerie, verrerie (verres verts) ou

céramique ou dans la préparation de peintures. Sert aussi à dépolier les piles électriques ou comme oxydant ou catalyseur en chimie organique.

- c) Hydroxydes de cuivre. Le plus commun est l'hydroxyde cuivrique ($\text{Cu}(\text{OH})_2$). Solide bleu qui, seul ou en mélange, constitue un pigment (bleu de Brème). Il sert aussi à préparer des pigments (tels que le bleu Peligot, permanent à la lumière artificielle) ou la solution ammoniacale dite liqueur de Schweitzer, utilisée comme réactif ou pour dissoudre la rayonne (rayonnes au cuivre).

L'oxyde cuivreux naturel (cuprite) et l'oxyde cuivrique naturel (ténorite, mélacnite) relèvent du n° 2603.

- 7) Oxydes de germanium. L'oxyde le plus important est le dioxyde (GeO_2) obtenu dans la métallurgie de ce métal à partir du germanosulfure naturel de cuivre du n° 2617 (germanite) ou par hydrolyse du chlorure. C'est une poudre blanche, peu soluble dans l'eau. On l'emploie pour préparer le germanium (utilisé dans les transistors, etc.), en médecine ou pour la fabrication de verres spéciaux.
- 8) Oxydes et hydroxydes de molybdène. Le plus important des oxydes de molybdène est l'anhydrique molybdique (MoO_3), obtenu à partir du disulfure naturel du n° 2613 (molybdénite). C'est un produit cristallin blanc, jaunissant à la chaleur, pratiquement insoluble dans l'eau, que l'on emploie comme catalyseur en synthèse organique (fabrication de l'anhydrique phtalique).

Il existe en outre des oxydes bleus qui, seuls ou en mélanges (et dans ce dernier cas, ils relèvent du Chapitre 32), sont encore employés dans la peinture d'art sous les noms de bleu de molybdène ou indigo minéral.

Parmi les hydroxydes, on peut mentionner l'acide molybdique (H_2MoO_4), poudre blanche ou jaunâtre, peu soluble dans l'eau, servant en céramique (couvertes) ou comme catalyseur. Les molybdates du n° 2841 dérivent de ces hydroxydes.

L'oxyde naturel de molybdène (ocre de molybdène, molybdite) relève du n° 2530.

- 9) Oxydes d'antimoine.
- a) Trioxyde ou anhydride antimonieux (Sb_2O_3). Obtenu par oxydation du métal ou à partir du sulfure naturel (stibine ou stibnite), il est en poudre blanche ou cristallisé en aiguilles; il est pratiquement insoluble dans l'eau. Sous le nom de blanc ou neige d'antimoine (blanc stibié), on désigne, soit l'oxyde pur, qui entre dans cette rubrique, soit un mélange de cet oxyde avec l'oxyde de zinc, qui relève du Chapitre 32. On emploie le trioxyde d'antimoine en peinture, comme opacifiant en émaillerie (émaillage du fer) ou en poterie (couvertes), dans la fabrication des verres à faible coefficient de dilatation (verres de lampes), pour l'obtention de pierres synthétiques (rubis, topaze ou grenat artificiels). C'est le point de départ des antimonites du n° 2841.
- b) Pentaoxyde ou anhydride antimonique (Sb_2O_5). Peut être obtenu en oxydant le métal ou en calcinant le nitrate. C'est une poudre jaune, employée aussi comme opacifiant en émaillerie. Point de départ des antimonates du n° 2841.
- c) Tétraoxyde (Sb_2O_4). Ce produit, qu'on obtient par chauffage du pentaoxyde, est une poudre blanche.

Les trioxydes naturels d'antimoine (sénarmontite, exitèle ou valentinite) et le tétraoxyde naturel (cervantite) sont des minerais du n° 2617.

- 10) Oxyde et hydroxyde de béryllium.
- a) Oxyde (glucine anhydre) (BeO). Préparé à partir du nitrate ou du sulfate. Poudre blanche, insoluble dans l'eau, cristallisable. Sert pour la fabrication des sels de béryllium ou des gemmes synthétiques ou comme catalyseur.
- b) Hydroxyde (glucine hydratée) ($\text{Be}(\text{OH})_2$). Poudre blanche ayant l'aspect de l'alumine.

- 11) Oxyde, hydroxyde et peroxyde de calcium. On ne comprend ici que l'oxyde (CaO) et l'hydroxyde ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) à l'état pur, c'est-à-dire ne contenant pratiquement plus d'argile, d'oxyde de fer, d'oxyde de manganèse, etc., tels qu'on les obtient en calcinant du carbonate de calcium précipité.

Relève également de ce groupe la chaux électrofondue que l'on obtient par fusion au four électrique de la chaux vive ordinaire. D'une grande pureté (98 % environ d'oxyde de calcium), elle est de structure cristalline, généralement incolore. On l'utilise, notamment pour le revêtement réfractaire des fours, pour la fabrication des creusets ou pour augmenter la résistance à l'usure du béton auquel on l'incorpore sous forme de menus fragments.

Le peroxyde de calcium (dioxyde) (CaO_2) est une poudre blanche ou jaunâtre, hydratée (avec 8 H_2O , en général), peu soluble dans l'eau, servant de bactéricide ou de détergent, en médecine ou pour les préparations de toilette.

La chaux du commerce (oxyde de calcium, chaux vive ou anhydre et hydroxyde de calcium ou chaux éteinte) relève du n° 2522.

- 12) Hydroxydes de manganèse.

- a) Hydroxyde de manganèse (II) ($\text{Mn}(\text{OH})_2$), poudre blanchâtre, insoluble dans l'eau.
- b) Hydroxyde de manganèse (III) ($\text{Mn}(\text{OH})_3$), dérivé du sesquioxyde (Mn_2O_3). C'est une poudre brune qui sert à préparer des couleurs (brun de manganèse) et le linéoléate de manganèse.
- c) Hydroxyde salin, dérivé de l'oxyde salin (Mn_3O_4).

Sont exclus de la présente position le sesquioxyde de manganèse naturel hydraté (hydroxyde III de manganèse naturel, acerdèse, manganite), minerais du n° 2602 et les oxydes de manganèse non hydratés (n° 2820).

- 13) Dioxyde de zirconium. L'oxyde de zirconium (ZrO_2) est la zirconite qu'il ne faut pas confondre avec le zircon (n°s 2615 ou 7103), qui est un silicate naturel cristallisé de zirconium.

L'oxyde artificiel s'obtient à partir de ce dernier minerais ou à partir de sels de zirconium. C'est une poudre blanchâtre très réfractaire, dont le point de fusion est voisin de 2.600 °C. On emploie la zirconite comme produit très réfractaire résistant bien aux agents chimiques, comme pigment ou opacifiant céramique (blanc de zirconium), comme abrasif, comme constituant du verre, comme catalyseur.

L'oxyde naturel de zirconium ou baddeleyite est un minerais du n° 2615.

- 14) Oxyde et hydroxyde de cadmium.

- a) Oxyde (CdO). Poudre d'un jaune plus ou moins brun, suivant la température à laquelle l'oxyde a été obtenu lors de la calcination du carbonate ou de l'hydroxyde. Employé en céramique ou comme catalyseur.
- b) Hydroxyde ($\text{Cd}(\text{OH})_2$), poudre blanche.

- 15) Oxydes et hydroxydes d'étain.

1. Oxyde stanneux (oxyde brun, protoxyde) (SnO). Produit insoluble dans l'eau, qui se présente, suivant le mode de préparation, sous la forme de cristaux gris ou noirs ou de poudre brun olive, à reflets bleuâtres, rougeâtres ou verdâtres.

Cet oxyde est amphotère et donne naissance aux stannites du n° 2841. On l'emploie en synthèse organique comme réducteur ou catalyseur.

2. Oxyde stannique (anhydre stannique, dioxyde) (SnO_2). Produit également insoluble dans l'eau qui se présente sous la forme d'une poudre blanche (oxyde d'étain neige, blanc d'étain) ou grisâtre (calcine d'étain). L'oxyde blanc

sert en céramique ou en verrerie comme opacifiant. La poudre grise est employée pour le polissage des métaux, des glaces, etc., ou pour l'obtention de compositions vitrifiables.

L'oxyde stannique est amphotère et donne naissance aux stannates du n° 2841.

3. Acide stannique ou hydroxyde stannique ($\text{Sn}(\text{OH})_4$), obtenu par l'action d'une lessive alcaline sur un sel stannique. C'est une poudre blanche qui peut se transformer en acide métastannique.
4. Acide métastannique, obtenu à partir de l'acide stannique. Il se présente à l'état de poudre insoluble dans l'eau. Il sert de couleur opacifiante en céramique ou d'abrasif en verrerie.

De ces acides stanniques dérivent les stannates du n° 2841.

N'entrent pas dans cette position:

- a) *L'oxyde stannique naturel (cassitérite), minéral du n° 2609.*
- b) *Les crasses d'étain, mélanges d'oxydes d'étain et d'étain, obtenues au cours de la fusion de ce métal (n° 2620).*

- 16) Oxydes et hydroxydes de tungstène. L'oxyde le plus important est l'anhydride tungstique (trioxyde de tungstène) (WO_3), obtenu au cours de la métallurgie de ce métal par traitement des tungstates naturels du n° 2611 (wolframite, scheelite). Il se présente en poudre cristalline jaune citron, devenant orange par chauffage, insoluble dans l'eau. On l'emploie pour préparer le tungstène des filaments de lampes électriques ou dans la peinture céramique.

Il existe plusieurs hydroxydes, en particulier l'acide tungstique (hydrate jaune) (H_2WO_4), d'où dérivent les tungstates normaux du n° 2841.

L'oxyde naturel de tungstène (ocre de tungstène, tungstite) relève du n° 2530.

- 17) Oxydes et hydroxydes de bismuth.

- a) Trioxyde de dibismuth (sesquioxyde) (Bi_2O_3). Préparé à partir du nitrate ou du carbonate, c'est une poudre jaune pâle, insoluble dans l'eau, rougissant au chauffage. Employé en verrerie, en céramique.
- b) Pentaoxyde de dibismuth (oxyde rouge) (Bi_2O_5). Poudre rouge brunâtre.
- c) Hydroxydes de bismuth(III) ($\text{Bi}(\text{OH})_3$).

L'ocre de bismuth naturel, qui contient surtout des trioxydes, relève du n° 2617. N'entrent pas dans cette position les oxydes de mercure (n° 2852).

SOUS-CHAPITRE V

Sels et peroxosels métalliques des acides inorganiques

Considérations générales

Les sels de métaux résultent de la substitution d'un métal ou du ion d'ammonium (NH_4^+) à l'hydrogène d'un acide. A l'état liquide ou en solution, ce sont des électrolytes donnant un métal (ou un ion de métal) à la cathode.

On appelle sels neutres ceux dans lesquels tous les atomes d'hydrogène sont remplacés par le métal, sels acides ceux dans lesquels subsiste une partie de l'hydrogène remplaçable par le métal, sels basiques ceux qui contiennent une quantité d'oxyde basique supérieure à celle qui est nécessaire pour neutraliser l'acide (par exemple, le sulfate basique de cadmium ($\text{CdSO}_4 \cdot \text{CdO}$)).

Le Sous-Chapitre V comprend les sels de métaux des acides repris aux Sous-Chapitres II (acides dérivés des éléments non métalliques) et IV (hydroxydes de métaux à fonction acide).

Sels doubles ou complexes.

Certains sels doubles ou complexes sont spécifiquement dénommés dans les positions n^{os} 2826 à 2841, par exemple: les fluorosilicates, fluoroborates et autres fluorosels (n^o 2826); les aluns (n^o 2833); les cyanures complexes (n^o 2837), etc. Pour les sels doubles ou complexes qui ne sont pas spécifiquement dénommés, voir la Note explicative du n^o 2842.

Il y a lieu d'exclure, en particulier, de ce Sous-Chapitre:

- a) *Les sels entrant dans le Chapitre 25, notamment le chlorure de sodium.*
- b) *Les sels constituant des minerais ou autres produits du Chapitre 26.*
- c) *Les composés de métaux précieux (n^o 2843), d'éléments radioactifs (n^o 2844), des métaux des terres rares, de l'yttrium ou du scandium ou des mélanges de ces métaux (n^o 2846), ou de mercure (n^o 2852).*
- d) *Les phosphures, carbures, hydrures, nitrures, azotures, siliciures et borures (n^{os} 2849, 2850 et 2853) et les ferrophosphores (Section XV).*
- e) *Les sels relevant du Chapitre 31.*
- f) *Les pigments, opacifiants et couleurs préparés, les compositions vitrifiables et les autres préparations entrant dans le Chapitre 32. Les sels de métaux non mélangés pouvant servir en cet état (sauf les luminophores) restent compris dans le présent Sous-Chapitre. S'ils sont mélangés entre eux ou mélangés à d'autres produits pour constituer des pigments, ils relèvent du Chapitre 32. Il en est de même des luminophores, même non mélangés (n^o 3206).*
- g) *Les désinfectants, insecticides, fongicides, herbicides, antirongeurs, antiparasitaires et similaires (voir la Note explicative du n^o 3808).*
- h) *Les flux à souder et compositions analogues pour la soudure des métaux (n^o 3810).*
- i) *Les cristaux cultivés, de sels halogénés de métaux alcalins ou alcalino-terreux (autres que les éléments d'optique) d'un poids unitaire égal ou supérieur à 2,5 g, qui relèvent du n^o 3824 ; lorsqu'il s'agit d'éléments d'optique, ces cristaux sont classés au n^o 9001.*
- k) *Les pierres gemmes et les pierres synthétiques (n^{os} 7102 à 7105).*

2826. Fluorures; fluorosilicates, fluoroaluminates et autres sels complexes de fluor

A. Fluorures

Figurent ici, sous réserve des exclusions rappelées dans l'introduction du présent Sous-Chapitre, les fluorures, sels métalliques de l'acide fluorhydrique du n^o 2811. L'ancienne appellation de fluorhydrates ou de fluorures acides est aujourd'hui plus spécialement réservée aux fluorures cristallisant avec du fluorure d'hydrogène.

Les principaux fluorures repris ici sont indiqués ci-après:

- 1) Fluorures d'ammonium. Il s'agit du fluorure neutre (NH₄F) et du fluorure acide (fluorhydrate) (NH₄F.HF). Ils se présentent en cristaux incolores, déliquescents, solubles dans l'eau, toxiques. On les utilise comme antiseptiques (pour la conservation des peaux ou l'imprégnation des bois), comme succédanés de l'acide fluorhydrique (pour empêcher les fermentations lactique ou butyrique), en teinturerie (mordants), dans la gravure sur verre (principalement le fluorure acide), pour le décapage du cuivre, dans la métallurgie (pour la désagrégation des minerais, pour préparer le platine), etc.
- 2) Fluorures de sodium. Il existe un fluorure neutre (NaF) et un fluorure acide (NaF.HF). On les obtient par calcination du fluorure naturel de calcium du n^o 2529 (fluorine, spathfluor) et d'un sel de sodium. Ce sont des cristaux incolores, peu solubles dans l'eau, toxiques. De même que les fluorures d'ammonium, ils sont employés comme antiseptiques (pour la conservation des peaux, du bois, des œufs), comme succédanés de l'acide fluorhydrique (fermentations alcooliques), pour écrire sur le verre ou le

- dépolir. On les utilise aussi dans la préparation de compositions vitrifiables ou de poudres parasitocides.
- 3) Fluorure d'aluminium (AlF_3). Préparé à partir de la bauxite et de l'acide fluorhydrique, il est en cristaux incolores, insolubles dans l'eau. On l'emploie comme fondant en émaillerie ou en céramique ou pour la purification de l'eau oxygénée.
 - 4) Fluorures de potassium. Le fluorure neutre de potassium ($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) est en cristaux incolores, déliquescents, très solubles dans l'eau, toxiques. Il existe un fluorure acide ($\text{KF} \cdot \text{HF}$). Leurs usages sont ceux des fluorures de sodium. En outre, on utilise le fluorure acide dans la métallurgie du zirconium ou du tantale.
 - 5) Fluorure de calcium (CaF_2). Le fluorure naturel de calcium (fluorine, spathfluor), repris au n° 2529, sert à préparer le fluorure visé ici, qui se présente en cristaux incolores, insolubles dans l'eau ou à l'état gélatineux. C'est un fondant de métallurgie (en particulier pour la préparation du magnésium par électrolyse de la carnallite), de verrerie, de céramique.
 - 6) Trifluorure de chrome ($\text{CrF}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$). Ce produit se présente sous la forme d'une poudre vert foncé, soluble dans l'eau. Ses solutions aqueuses attaquent le verre. Il est employé en teinturerie comme mordant.
 - 7) Fluorure de zinc (ZnF_2). Le fluorure de zinc est une poudre blanche, insoluble dans l'eau. On l'emploie pour l'imprégnation des bois, la préparation de compositions vitrifiables, les électrolyses.
 - 8) Fluorures d'antimoine. Les fluorures d'antimoine se préparent par action de l'acide fluorhydrique sur les oxydes d'antimoine. On obtient ainsi le trifluorure d'antimoine (SbF_3), cristallisant en aiguilles blanches, solubles dans l'eau, déliquescentes et le pentafluorure d'antimoine (SbF_5), liquide visqueux, qui se dissout dans l'eau avec un sifflement en formant un hydrate (avec $2 \text{H}_2\text{O}$). Ces sels servent en céramique (opacifiants), en teinture ou dans l'impression des textiles comme mordants.
 - 9) Fluorure de baryum (BaF_2). Préparé à partir de l'acide fluorhydrique et d'oxyde, sulfure ou carbonate de baryum, il se présente sous la forme d'une poudre blanche toxique, peu soluble dans l'eau. On l'emploie comme pigment de céramique ou d'émaillerie, comme antiseptique (embaumements), insecticide ou anticryptogamique.

La présente position ne comprend pas les fluorures d'éléments non métalliques (n° 2812).

B. Fluorosilicates

Fluorosilicates (ou fluosilicates). Ce sont des sels de l'acide hexafluorosilicique (H_2SiF_6) du n° 2811. Les principaux sont indiqués ci-après:

- 1) Hexafluorosilicate de sodium (fluorosilicate de sodium) (Na_2SiF_6). Il est obtenu comme sous-produit dans la fabrication des superphosphates par l'intermédiaire du fluorure de silicium. C'est une poudre blanche, peu soluble dans l'eau froide. On l'emploie dans la fabrication des verres laiteux ou des émaux, des pierres synthétiques, des ciments antiacides, du béryllium (par électrolyse), pour l'affinage électrolytique de l'étain, pour coaguler le latex, pour préparer des raticides ou des poudres insecticides, comme antiseptique.
- 2) Hexafluorosilicate de potassium (fluorosilicate de potassium) (K_2SiF_6). Poudre blanche, sans odeur, cristalline, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique. On l'emploie dans la fabrication de frites d'émail vitrifié, de la céramique, d'insecticides, de mica synthétique, dans la métallurgie de l'aluminium ou du magnésium.
- 3) Hexafluorosilicate de calcium (fluorosilicate de calcium) (CaSiF_6). C'est une poudre blanche, cristalline, très peu soluble dans l'eau, que l'on emploie comme pigment blanc en céramique.

- 4) Hexafluorosilicate de cuivre (fluorosilicate de cuivre) ($\text{CuSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). C'est une poudre cristalline bleue, soluble dans l'eau, toxique, employée pour obtenir des couleurs marbrées ou comme fongicide.
- 5) Hexafluorosilicate de zinc (fluorosilicate de zinc) ($\text{ZnSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). C'est une poudre cristalline, soluble dans l'eau, qui réagit sur les composés du calcium pour les transformer superficiellement en fluorures de calcium (fluatation), d'où son emploi pour durcir les pierres ou les ciments. Ce sel est utilisé aussi dans le zincage électrolytique, comme antiseptique ou comme fongicide (infection des bois).
- 6) Hexafluorosilicate de baryum (fluorosilicate de baryum) (BaSiF_6). Poudre blanche utilisée contre le doryphore ou autres insectes ou pour la destruction des animaux nuisibles.
- 7) Autres fluorosilicates. Le fluorosilicate de magnésium et le fluorosilicate d'aluminium servent, comme le fluorosilicate de zinc, à durcir les pierres. Le fluorosilicate de chrome et le fluorosilicate de fer sont utilisés dans l'industrie des colorants, comme le fluorosilicate de cuivre.

La topaze, fluorosilicate naturel d'aluminium, relève du Chapitre 71.

C. Fluoroaluminates et autres sels complexes de fluor.

- 1) Hexafluoroaluminate de trisodium (hexafluoroaluminate de sodium) (Na_3AlF_6). Cryolithe synthétique obtenue sous forme de précipité en mélangeant de l'oxyde d'aluminium dissous dans l'acide fluorhydrique avec du chlorure de sodium, ou par fusion d'un mélange de sulfate d'aluminium et de fluorure de sodium. Il se présente sous forme de masses cristallines blanchâtres et s'emploie comme succédané de la cryolithe naturelle (n° 2530) dans la métallurgie de l'aluminium, en pyrotechnie, en émaillerie, dans l'industrie du verre ou comme insecticide.
- 2) Fluoroborates. Fluoroborate de sodium (désinfectant), fluoroborate de potassium (utilisé en émaillerie), fluoroborate de chrome et fluoroborate de nickel (servant en galvanoplastie), etc.
- 3) Fluorosulfates (ou fluosulfates). En particulier le fluosulfate double d'ammonium et d'antimoine ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{SbF}_3$) ou sel de Haën, en cristaux solubles, attaquant le verre et les métaux, utilisé comme mordant en teinturerie.
- 4) Fluorophosphates. Notamment ceux obtenus à partir du fluorophosphate de magnésium naturel (wagnérite) (n° 2530) ou du fluorophosphate double d'aluminium et de lithium (amblygonite) (n° 2530).
- 5) Fluorotantalates (ou tantalofluorures, obtenus dans la métallurgie du tantale); fluorotitanates, fluorogermanates, fluoroniobates (niobofluorures), fluorozirconates (zirconofluorures, obtenus dans la métallurgie du zirconium), fluorostannates, etc.

Les oxyfluorures de métaux (de béryllium, etc.) et les fluorosels sont compris dans la présente position. Les oxyfluorures d'éléments non métalliques relèvent du n° 2812.

Les fluoroformiates, les fluoroacétates ou autres fluorosels organiques relèvent du Chapitre 29.

2827. Chlorures, oxychlorures et hydroxychlorures; bromures et oxybromures; iodures et oxyiodures

Entrent dans cette position, sous réserve des exclusions rappelées dans l'introduction du présent Sous-Chapitre, les chlorures, oxychlorures, hydroxychlorures, bromures, oxybromures, iodures et oxyiodures de métaux ou de l'ion d'ammonium (NH_4^+). Les halogénures et oxyhalogénures des éléments non métalliques sont repris au n° 2812.

A. Chlorures

Sont compris ici les sels du chlorure d'hydrogène du n° 2806.

Les principaux chlorures repris ici sont indiqués ci-après.

- 1) Chlorure d'ammonium (sel ammoniac, chlorhydrate d'ammoniaque) (NH_4Cl). Préparé en neutralisant le chlorure d'hydrogène par l'ammoniaque. Ce produit est en masses cristallines, poudre, fleurs ou pains obtenus par sublimation. Incolore à l'état pur, jaunâtre dans le cas contraire, il est soluble dans l'eau. Il est utilisé dans l'impression ou la teinture des textiles, dans l'industrie des colorants, en tannerie (préparation des confits artificiels), comme engrais, comme décapant des métaux, pour la préparation des piles Leclanché, pour le durcissement des vernis ou des colles, dans les électrolyses, en photographie (fixateur), etc.

Voir la Note explicative du n° 3102 pour les engrais contenant du chlorure d'ammonium.

- 2) Chlorure de calcium (CaCl_2). Ce composé peut être extrait des sels naturels de Stassfurt ou obtenu comme sous-produit de la fabrication du carbonate de sodium. Il est blanc, jaunâtre ou brun, suivant le degré de pureté et est hygroscopique. Il se présente généralement soit sous forme de produit coulé, fondu, en masses poreuses ou en paillettes, soit hydraté avec 6 H_2O sous forme de produit cristallisé ou granulé. Il entre dans la composition de mélanges réfrigérants; il est utilisé dans les travaux de bétonnage (bétonnage par temps froid), comme antipoussière pour les routes ou sols en terre battue, comme catalyseur, déshydratant ou agent de condensation en synthèse organique (préparation des amines à partir du phénol, par exemple), pour la dessiccation des gaz. On l'utilise également en médecine.

- 3) Chlorure de magnésium (MgCl_2). Ce sous-produit de l'extraction des sels potassiques se présente sous forme anhydre en masses, cylindres, lamelles ou prismes translucides ou cristallisé en aiguilles incolores. Il est soluble dans l'eau. On l'emploie pour former des ciments très durs (pour parquets sans joint), pour l'apprêt du coton ou des autres textiles, comme désinfectant ou comme antiseptique en médecine, pour l'ignifugation du bois.

Le chlorure naturel de magnésium (bischofite) relève du n° 2530.

- 4) Chlorure d'aluminium (AlCl_3). Il est obtenu par l'action du chlore sur l'aluminium ou du chlorure d'hydrogène sur l'alumine. A l'état anhydre ou cristallisé, il est déliquescent et soluble dans l'eau; à l'état anhydre, il fume à l'air. On le présente surtout en solutions aqueuses à l'aspect sirupeux. Le chlorure solide est employé en synthèse organique, comme mordant en teinturerie, etc. Le chlorure en solutions aqueuses sert pour la conservation du bois, l'épilage des laines, la désinfection, etc.

- 5) Chlorures de fer.

- a) Chlorure ferreux (protochlorure) (FeCl_2). Il est anhydre (en écailles, paillettes, poudre jaune verdâtre) ou hydraté, avec 4 H_2O par exemple (en cristaux verts ou bleuâtres) ou en solutions aqueuses vertes. Il s'oxyde à l'air en jaunissant. Il est souvent présenté dans des flacons bien bouchés contenant quelques gouttes d'alcool pour prévenir l'oxydation. C'est un réducteur et un mordant.

- b) Chlorure ferrique (FeCl_3). On le prépare par solution, dans le chlorure d'hydrogène ou l'eau régale, l'oxyde ou de carbonate de fer ou de fer métallique ou encore par passage d'un courant de chlore gazeux sur le fer porté au rouge. Il se présente à l'état anhydre, en masses jaunes, brunes ou grenat, déliquescentes, solubles dans l'eau, ou à l'état hydraté (avec 5 ou 12 H_2O) en cristaux orangés, rouges ou violets; le chlorure de fer liquide du commerce est une solution aqueuse rouge foncé. Plus employé que le chlorure ferreux, il est utilisé pour l'épuration des eaux industrielles, comme mordant, en photographie ou photogra-

vure, pour le patinage du fer, en médecine (hémostatique ou vaso-constricteur) et principalement comme oxydant.

- 6) Dichlorure de cobalt (chlorure cobalteux) ($\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). Il est en cristaux roses, rouges ou violets, bleuissant à chaud, solubles dans l'eau. On l'utilise pour préparer des hygromètres, des encres sympathiques ou comme absorbant dans les masques à gaz.
- 7) Dichlorure de nickel (NiCl_2). Le chlorure anhydre est en lames, écailles ou paillettes jaunes. Le chlorure hydraté (avec 6 H_2O) est en cristaux verts, déliquescents, très solubles dans l'eau. On l'emploie comme mordant de teinturerie, en électrolyse (bains de nickelage) ou comme absorbant dans des masques à gaz.
- 8) Chlorure de zinc (ZnCl_2). Le chlorure de zinc est obtenu par l'action du chlorure d'hydrogène sur des minerais de zinc grillés (blende ou calamine) du n° 2608 ou à partir des cendres ou résidus du n° 2620. Il se présente en masses cristallines blanches (beurre de zinc), fondues ou granulées. Il est très déliquescent, soluble dans l'eau, caustique et toxique. Ses usages sont nombreux: c'est un antiseptique, un fongicide et un déshydratant; on l'utilise pour l'ignifugation du bois, la conservation des peaux, le durcissement de la cellulose (préparation de la fibre vulcanisée), les synthèses organiques. On l'utilise aussi en soudure comme décapant, en teinture ou impression comme mordant, ainsi que pour l'épuration des huiles, la fabrication de ciments dentaires ou de médicaments (antiseptiques cautérisants).
- 9) Chlorures d'étain.
 - a) Chlorure stanneux (dichlorure) (SnCl_2). Il est en masses à cassure résineuse ou cristallisé (avec 2 H_2O) en cristaux blancs ou jaunâtres, ou en solutions de mêmes couleurs. Il est corrosif et s'altère à l'air. On l'emploie comme mordant dans l'impression des tissus, dans la teinture à la cuve (sel d'étain des teinturiers), comme charge des soies ou en électrolyse.
 - b) Chlorure stannique (tétrachlorure) (SnCl_4). A l'état anhydre, il se présente sous la forme d'un liquide incolore ou jaunâtre, dégageant des vapeurs blanches à l'air humide. Hydraté, il donne des cristaux incolores; il existe aussi en masses gélatineuses (beurre d'étain). Il sert notamment au mordantage des tissus, pour la charge des textiles (charge à l'étain des soies), ou, mélangé au chlorure stanneux et associé aux sels d'or, dans la préparation de la pourpre de Cassius pour la décoration des porcelaines.
- 10) Chlorure de baryum (BaCl_2). Préparé en partant du carbonate naturel (withérite) ou du sulfate naturel de baryum (barytine), ce corps, soluble dans l'eau, est anhydre ou fondu (en poudre jaunâtre) ou hydraté avec 2 H_2O (en cristaux lamellaires ou en tables cristallines). On l'emploie en teinturerie, en céramique, comme parasiticide ou raticide, pour la purification des eaux industrielles, etc.
- 11) Chlorures de titane. Le plus important de ces sels est le tétrachlorure de titane (TiCl_4), obtenu, dans la métallurgie du titane, par action du chlore sur un mélange de charbon et d'anhydride titanique natif (rutile, brookite, anatase). C'est un liquide incolore ou jaunâtre, à odeur piquante, fumant à l'air, avide d'eau, hydrolisé par celle-ci. Il sert à préparer des mordants de teinture (mordants de titane), à réaliser des irisations céramiques, comme fumigène ou en synthèse organique.
- 12) Chlorures de chrome.
 - a) Chlorure chromeux (CrCl_2). Ce sel est présenté sous forme de cristaux en aiguilles ou de solutions aqueuses de couleur azur. C'est un réducteur.
 - b) Chlorure chromique (CrCl_3). Il est en masses ou écailles cristallines roses ou orangées ou sous forme d'hydrates (avec 6 ou 12 H_2O) en cristaux verts ou vio-

lets. On l'emploie pour la teinture, le mordantage des tissus, la tannerie, le chromage électrolytique, en synthèse organique ou pour l'obtention du chrome fritté.

- 13) Dichlorure de manganèse (chlorure manganéux) (MnCl_2). Obtenu à partir du carbonate natif du n° 2602 (dialogite, rhodochrosite) et du chlorure d'hydrogène, il est en masses cristallines roses ou à l'état hydraté (avec 4 H_2O par exemple), en cristaux roses, déliquescents, solubles dans l'eau. Il sert à préparer des couleurs brunes ou certains médicaments, comme catalyseur ou dans l'impression des textiles.
- 14) Chlorures de cuivre.
- a) Chlorure cuivreux (monochlorure) (CuCl). Il se présente en poudre cristalline ou en cristaux incolores, pratiquement insolubles dans l'eau, s'oxydant à l'air. On l'utilise dans la métallurgie du nickel ou de l'argent ou comme catalyseur.
- b) Chlorure cuivrique ($\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). Ce sont des cristaux verts déliquescents, solubles dans l'eau. Ce sel est employé dans l'impression des textiles, en photographie, en électrolyse, comme catalyseur, comme antiseptique, désinfectant ou insecticide, dans l'industrie des matières colorantes ou en pyrotechnie (feux artificiels), etc.

La nantokite, chlorure naturel de cuivre, relève du n° 2530.

- 15) Chlorures d'antimoine.
- a) Trichlorure d'antimoine (beurre d'antimoine) (SbCl_3). Préparé à partir du sulfure naturel (stibine, antimonite) du n° 2617 et du chlorure d'hydrogène, il se présente en masses incolores, translucides, absorbant l'humidité ambiante pour prendre une apparence onctueuse; il est caustique. On l'emploie pour le bronzage et le décapage des métaux, comme mordant, pour l'obtention de laques, pour l'apprêt du cuir, la préparation de l'oxyde d'antimoine ou de remèdes vétérinaires.
- b) Pentachlorure d'antimoine (SbCl_5). C'est un liquide incolore, fumant à l'air, décomposé par l'eau. Il sert d'agent de chloruration dans les synthèses organiques et peut être employé comme fumigène.

Le présent groupe ne comprend pas le chlorure de sodium ni le chlorure de potassium qui, même purs, relèvent respectivement des n°s 2501 et 3104 ou 3105. Le composé qualifié, à tort, de chlorure de chaux, et qui est, en fait, l'hypochlorite de calcium du commerce, entre dans le n° 2828. Les chlorures de mercure (chlorure mercuréux et chlorure mercurique) entrent dans le n° 2852.

B. Oxychlorures et hydroxychlorures

Ce groupe comprend les oxychlorures et les hydroxychlorures de métaux.

Les principaux oxychlorures et hydroxychlorures sont indiqués ci-après.

- 1) Oxychlorures et hydroxychlorures de cuivre. Ils se présentent sous forme de poudres cristallines bleues employées comme insecticides, comme anticryptogamiques ou comme colorants.
- L'atacamite, hydroxychlorure naturel de cuivre, relève du n° 2603.*
- 2) Hydroxychlorure d'aluminium ($\text{Al}_2\text{Cl}(\text{OH})_5 \cdot x \text{H}_2\text{O}$). Poudre blanc jaunâtre, utilisée en cosmétologie pour combattre la transpiration.
- 3) Oxychlorure de chrome (chlorure de chromyle) (CrCl_2O_2). Liquide rouge, d'odeur irritante, fumant à l'air, décomposé par l'eau. Employé en tannerie comme mordant ou comme oxydant.
- 4) Oxychlorure d'étain. Il se présente en morceaux amorphes, blancs ou gris, solubles dans l'eau. On l'utilise comme mordant.

- 5) Oxychlorure d'antimoine (SbClO). Poudre blanche, servant dans la préparation de fumigènes, de colorants, de médicaments.
- 6) Oxychlorures et hydroxychlorures de plomb. Ces produits obtenus à partir de l'oxyde de plomb (litharge) et d'un chlorure alcalin, se présentent en poudres blanches. Ils servent à préparer les chromates de plomb et constituent des pigments (jaune de Cassel) pour les peintures à l'eau, à la chaux ou à l'huile ou pour la fabrication d'autres couleurs plus complexes.
- 7) Oxychlorure de bismuth (chlorure de bismuthyle) (BiClO). Poudre blanche, servant de pigment (blanc de perle), utilisée pour préparer les perles artificielles.

C. Bromures et oxybromures

Ce groupe comprend les sels du bromure d'hydrogène (n° 2811) et les oxybromures.

- 1) Bromure de sodium (NaBr). Il est préparé par un procédé analogue à celui qui est décrit pour le bromure d'ammonium ou encore en traitant par un sel sodique le bromure de fer provenant de l'action directe du brome sur la tournure de fer. On peut l'obtenir à l'état anhydre et peu stable par cristallisation au-dessus de $51\text{ }^{\circ}\text{C}$ ou à l'état hydraté (avec $2\text{ H}_2\text{O}$) en gros cristaux cubiques par cristallisation au-dessous de cette température. C'est un solide incolore, hygroscopique, soluble dans l'eau. Il est employé en médecine ou en photographie.
- 2) Bromure de potassium (KBr). Mêmes procédés d'obtention et mêmes usages que le bromure de sodium. Il est anhydre et se présente en gros cristaux.
- 3) Bromure d'ammonium (NH_4Br). Préparé par action du bromure d'hydrogène sur l'ammoniaque, il est en cristaux incolores, solubles dans l'eau, jaunissant et se décomposant lentement à l'air, se volatilissant sous l'effet de la chaleur. Il est utilisé en médecine (comme sédatif du système nerveux), en photographie (comme modérateur ou retardateur du développement) ou comme ignifuge.
- 4) Bromure de calcium ($\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$). Préparé à l'aide de carbonate de calcium et de bromure d'hydrogène, il se présente en cristaux incolores, déliquescents, très solubles dans l'eau. Il sert en médecine ou en photographie.
- 5) Bromures et oxybromures de cuivre.
 1. Bromure cuivreux (CuBr). Il est obtenu par réduction du bromure cuivrique, se présente en cristaux incolores, insolubles dans l'eau et sert en synthèse organique.
 2. Bromure cuivrique (CuBr_2). Préparé par action directe du brome sur le cuivre, il est en cristaux déliquescents, solubles dans l'eau. On l'emploie en synthèse organique ou en photographie.
- 6) Autres bromures et oxybromures. On peut citer encore les bromures de strontium ou de baryum; le premier est employé en thérapeutique.

D. Iodures et oxyiodures

Ce groupe comprend les sels de l'iodure d'hydrogène du n° 2811 et les oxyiodures.

- 1) Iodure d'ammonium (NH_4I). Préparé par l'action de l'iodure d'hydrogène sur l'ammoniaque ou le carbonate d'ammonium, c'est une poudre cristalline blanche, hygroscopique, très soluble dans l'eau. On l'emploie comme médicament dans les affections circulatoires ou l'emphysème; il sert aussi en photographie.
- 2) Iodure de sodium (NaI). Il est obtenu par l'action de l'iodure d'hydrogène sur la soude caustique ou le carbonate de sodium ou encore en traitant par un sel sodique l'iodure de fer provenant de l'action directe de l'iode sur la limaille de fer; on le prépare aussi par calcination des iodates. Qu'il soit anhydre ou hydraté, il se présente sous forme de cristaux. Déliquescent et très soluble dans l'eau, il s'altère à l'air ou à la lumière. Plus encore que l'iodure d'ammonium, il est utilisé en médecine; on l'emploie aussi pour ioder le sel de table ou de cuisine ou en photographie.

- 3) Iodure de potassium (KI). Mêmes procédés d'obtention et mêmes usages que l'iodure de sodium, mais se conserve mieux. Il est anhydre en cristaux incolores ou opaques.
- 4) Iodure de calcium (CaI_2). Préparé à l'aide de carbonate de calcium et d'iodure d'hydrogène, il se présente en cristaux brillants incolores ou en lamelles nacrées blanches. Soluble dans l'eau, il jaunit à l'air. Il sert en photographie.
- 5) Autres iodures et oxyiodures. On peut citer encore:
 - a) Les iodures de lithium (employés en pharmacie), de strontium, d'antimoine, de zinc ou de fer (employés tous deux en pharmacie et comme antiseptiques), de plomb (à reflets métalliques, pour couleurs utilisées dans l'industrie du caoutchouc), de bismuth (réactif).
 - b) L'oxyiodure d'antimoine, l'oxyiodure de cuivre et l'oxyiodure de plomb.

Les iodures de mercure (iodure mercurieux et iodure mercurique) relèvent du n° 2852.

2828. Hypochlorites; hypochlorite de calcium du commerce; chlorites; hypobromites

Entrent dans cette position, sous réserve des exclusions rappelées dans l'introduction du présent Sous-Chapitre, les hypochlorites, chlorites et hypobromites de métaux ainsi que l'hypochlorite de calcium du commerce.

A. Hypochlorites

Ce sont les plus répandus; ils sont appelés parfois chlorures décolorants, en raison de leur utilisation principale. Ce sont, en effet, des sels instables, altérables à l'air et donnant au contact d'acides, mêmes faibles, de l'acide hypochloreux qui, cédant facilement le chlore qu'il contient, constitue un oxydant et un décolorant très énergique.

- 1) Hypochlorite de sodium ($\text{NaClO} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). En solutions aqueuses, ce produit est aujourd'hui désigné commercialement sous le nom d'eau de Javel. On le prépare, soit par électrolyse du chlorure de sodium en solution aqueuse, soit à partir de l'hypochlorite de calcium traité par le sulfate ou le carbonate de sodium, soit par l'action du chlore sur l'hydroxyde de sodium (soude caustique). Très soluble dans l'eau, ce sel n'a pu être isolé à l'état anhydre; il est assez instable et sensible à l'action de la chaleur ou de la lumière. Les solutions aqueuses sont incolores ou jaunâtres, à odeur de chlore; elles contiennent généralement un peu de chlorure de sodium à l'état d'impuretés. Elles servent à décolorer les fibres végétales ou la pâte à papier, à désinfecter les locaux, à épurer les eaux, préparer l'hydrazine. L'hypochlorite de sodium est employé en photographie comme révélateur rapide pour le développement des plaques antihalo (leucogène) et en médecine comme antiseptique (avec l'acide borique, il constitue le liquide de Dakin).
- 2) Hypochlorite de potassium ($\text{KClO} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). La dissolution aqueuse de ce sel constitue le produit que l'on appelait autrefois l'eau de Javel. Il est en tout point semblable au précédent.
- 3) Autres hypochlorites. On peut citer encore les hypochlorites d'ammonium (désinfectant plus énergique que l'hypochlorite de calcium), de baryum, de magnésium, de zinc, tous ces produits constituant des décolorants ou des désinfectants.

B. Hypochlorite de calcium du commerce

Hypochlorite de calcium. Le produit improprement appelé dans le commerce chlorure de chaux consiste essentiellement en hypochlorite de calcium impur contenant du chlorure et parfois de l'oxyde ou de l'hydroxyde de calcium. On l'obtient en saturant de chlore la chaux éteinte. C'est un corps amorphe, pulvérulent, de couleur blanche, hygroscopique lorsqu'il contient du chlorure de calcium, soluble dans l'eau, sensible à l'action de la lumière, de la chaleur ou du gaz carbonique. Il altère les fibres animales et les matières organiques et détruit les colorants. On l'emploie pour blanchir les textiles végétaux ou les pâtes à papier, comme désinfectant ou antiseptique (épuration des eaux par javellisation) ou pour épandre

sur les terrains chargés de gaz ou de liquides toxiques. A l'état pur, l'hypochlorite de chaux est présenté en masses cristallines ou en solutions à odeur de chlore et il est un peu moins altérable que le produit impur.

Le chlorure de calcium (CaCl₂) relève du n° 2827.

C. Chlorites

Ce groupe comprend les sels de l'acide chloreux (HClO₂).

- 1) Chlorite de sodium (NaClO₂). Il se présente en masses anhydres ou hydratées (avec 3 H₂O) ou en solutions aqueuses. Ce corps est stable jusqu'à 100 °C. Oxydant et rongeur très énergique, il trouve son emploi en teinture ou comme agent de blanchiment.
- 2) Chlorite d'aluminium. Ce sel sert aux mêmes usages que le chlorite de sodium.

D. Hypobromites

Figurent ici les sels de l'acide hypobromeux (HBrO) du n° 2811.

L'hypobromite de potassium sert au dosage de l'azote dans certains composés organiques.

2829. Chlorates et perchlorates; bromates et perbromates; iodates et periodates

Figurent ici, sous réserve des exclusions rappelées dans l'introduction du présent Sous-Chapitre, les chlorates, les perchlorates, les bromates et perbromates et les iodates et periodates de métaux.

A. Chlorates

Ce groupe comprend les sels de l'acide chlorique (HClO₃) du n° 2811.

- 1) Chlorate de sodium (NaClO₃). Obtenu par électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium, il se présente en cristaux incolores, brillants, très solubles dans l'eau; il perd assez facilement son oxygène; il contient souvent des chlorures alcalins à l'état d'impureté. Ses usages sont très divers: agent oxydant, il est employé en synthèse organique, dans l'impression textile (teinture au noir d'aniline), d'amorces fulminantes, de pâtes d'allumettes, comme herbicide, etc.
- 2) Chlorate de potassium (KClO₃). Préparé comme le chlorate de sodium, le chlorate de potassium est en cristaux incolores, peu solubles dans l'eau. Il a les mêmes autres propriétés que le chlorate de sodium. On l'emploie aussi en médecine ou dans la préparation d'explosifs brisants (type cheddite).
- 3) Chlorate de baryum (Ba(ClO₃)₂). Produit par électrolyse d'une solution de chlorure de baryum, il est en cristaux incolores, solubles dans l'eau. Il sert de colorant vert en pyrotechnie ou est utilisé pour préparer des explosifs ou certains autres chlorates.
- 4) Autres chlorates. On peut citer encore le chlorate d'ammonium, utilisé pour la préparation d'explosifs, le chlorate de strontium, qui a le même emploi et sert aussi en pyrotechnie pour produire des feux rouges, le chlorate de chrome, qui sert en teinturerie comme mordant; le chlorate de cuivre, en cristaux verts, employé aussi en teinturerie ou pour la production d'explosifs ou de feux verts de pyrotechnie.

B. Perchlorates

Ce groupe comprend les sels de l'acide perchlorique (HClO₄) du n° 2811. Ces sels, très oxydants, sont utilisés en pyrotechnie ou dans l'industrie des explosifs.

- 1) Perchlorate d'ammonium (NH_4ClO_4). Préparé à partir du perchlorate de sodium, il est en cristaux incolores, solubles dans l'eau, surtout à chaud; il est décomposé par la chaleur, parfois en détonant.
- 2) Perchlorate de sodium (NaClO_4). Obtenu par électrolyse des solutions réfrigérées de chlorate de sodium, il forme des cristaux incolores et déliquescents.
- 3) Perchlorate de potassium (KClO_4). Il est obtenu à partir du perchlorate de sodium. C'est une poudre cristalline incolore, relativement peu soluble, détonant au choc. On l'emploie dans l'industrie chimique comme oxydant, plus énergique que le chlorate.
- 4) Autres perchlorates. On peut citer le perchlorate de baryum (en poudre hydraté) et le perchlorate de plomb; ce dernier se présente en solution saturée comme un liquide lourd (densité 2,6), utilisé pour la séparation par flottation.

C. Bromates et perbromates

Ce groupe comprend les sels de l'acide bromique (HBrO_3) du n° 2811, par exemple le bromate de potassium (KBrO_3) et les sels de l'acide perbromique (HBrO_4).

D. Iodates et periodates

Ce groupe comprend les sels de l'acide iodique (HIO_3) du n° 2811 et les sels de l'acide periodique du n° 2811.

L'iodate de sodium (NaIO_3), l'iodate neutre de potassium (KIO_3) et l'hydrogène bis (iodate) de potassium ($\text{KH}(\text{IO}_3)_2$) sont employés en médecine ou comme réactifs dans les analyses. L'iodate de baryum, cristallisé, sert à fabriquer l'acide iodique.

Les periodates de sodium (monosodique et disodique) sont obtenus en traitant par le chlore l'iodate de sodium en solution alcaline.

2830. Sulfures; polysulfures, de constitution chimique définie ou non

Figurent ici, sous réserve des exclusions rappelées dans l'introduction du présent Sous-Chapitre, les sulfures de métaux ou sels du sulfure d'hydrogène (H_2S) du n° 2811. L'ancienne appellation de sulfhydrates est plus spécialement réservée aux hydrogénosulfures. Les sulfures d'éléments non métalliques sont repris au n° 2813.

- 1) Sulfures de sodium.
 - a) Sulfure (Na_2S). Préparé en réduisant le sulfate de sodium par le charbon, il se présente soit à l'état anhydre en masses ou plaques blanchâtres (sulfure concentré ou coulé), solubles dans l'eau, se sulfatant à l'air, soit en cristaux hydratés (avec 9 H_2O), incolores ou verdâtres selon le degré de pureté. Réducteur doux, il sert à la préparation de dérivés organiques, etc. Il favorise l'absorption de l'huile à la surface des minerais par sulfuration de ceux-ci (flottation). On l'utilise aussi comme épilant (en tannerie ou en cosmétique) ou comme parasiticide.
 - b) Hydrogénosulfure (sulfhydrate) (NaHS). Obtenu par l'action de l'acide sulfhydrique sur le sulfure neutre, il est en cristaux incolores, solubles dans l'eau. On l'emploie en tannerie (comme épilant), en teinturerie, comme absorbant du cuivre dans l'affinage du nickel, comme réducteur en synthèse organique, etc.
- 2) Sulfure de zinc (ZnS). Le sulfure artificiel est préparé à l'état d'hydrate en précipitant un zincate alcalin par du sulfure de sodium. C'est une pâte blanche ou une poudre blanche onctueuse renfermant souvent de l'oxyde de zinc ou d'autres impuretés. Ce pigment est utilisé soit à l'état pur, soit en mélange avec de la magnésie (pour la caoutchouterie). Coprécipité avec du sulfate de baryum, il donne le lithopone (n° 3206). Activé (au moyen d'argent, de cuivre, etc.) il constitue un luminophore du n° 3206; il ne reste compris ici que s'il n'a pas été mélangé, ni activé.

La blende, sulfure de zinc naturel, relève du n° 2608, alors que la wurzite qui est également un sulfure naturel de zinc, relève du n° 2530.

- 3) Sulfure de cadmium (CdS). On obtient le sulfure artificiel en précipitant un sel de cadmium (tel que le sulfate) par une solution de sulfure d'hydrogène ou par un sulfure alcalin. C'est un pigment jaune (jaune de cadmium) qu'on emploie dans la peinture d'art ou dans la fabrication des verres protecteurs contre l'éblouissement. Coprécipité avec le sulfate de baryum, il donne des colorants d'un jaune vif, utilisés en peinture industrielle ou en céramique (n° 3206).

Le sulfure naturel de cadmium (greenockite) relève du n° 2530.

- 4) Hydrogénosulfure d'ammonium (sulfhydrate) (NH₄.HS). Présenté en paillettes cristallines ou en aiguilles, ce sel, très volatil, sert dans les synthèses organiques ou en photographie.
- 5) Sulfure de calcium (CaS). Obtenu en calcinant un mélange de sulfate de calcium et de charbon, il se présente en masses grisâtres ou jaunâtres, parfois luminescentes, très peu solubles dans l'eau. Il contient souvent du sulfate ou d'autres impuretés. Seul ou traité à l'oxyde d'arsenic ou à la chaux, il sert à l'épilage des peaux. On l'utilise aussi en cosmétique comme dépilatoire, en médecine comme microbicide, pour les traitements métallurgiques ou pour la préparation de couleurs luminescentes.
- 6) Sulfures de fer. Le sulfure de fer artificiel le plus important est le monosulfure (FeS), obtenu par fusion d'un mélange de soufre et de limailles de fer. Il est en plaques ou en morceaux noirâtres à reflets métalliques; on l'emploie pour produire le sulfure d'hydrogène ou en céramique.

Les sulfures naturels de fer relèvent soit du n° 2502 (pyrites non grillées), soit des n°s 7103 ou 7105 (marcassite). Les sulfures doubles naturels que le fer forme avec l'arsenic (mispickel) et le cuivre (bornite ou érubescite, pyrite de cuivre ou chalcopyrite) entrent respectivement dans les n°s 2530 et 2603.

- 7) Sulfure de strontium (SrS). Ce produit, qui est en masses grisâtres, jaunissant à l'air, sert d'épilant en tannerie ou en cosmétique ou pour préparer des couleurs luminescentes.
- 8) Sulfures d'étain. Le sulfure stannique artificiel (SnS₂) (disulfure, or mussif), préparé en chauffant un mélange de soufre et de chlorure d'ammonium avec de l'oxyde ou de l'amalgame d'étain, est en paillettes ou en poudre jaune d'or. Insoluble dans l'eau, il se sublime à chaud. Il sert à bronzer le bois, le plâtre, etc.
- 9) Sulfures d'antimoine.
- a) Trisulfure artificiel (sesquisulfure) (Sb₂S₃). En faisant agir un acide sur le sulfure naturel dissous dans une lessive caustique, on obtient une poudre rouge ou orange (trisulfure précipité) qui sert de pigment en caoutchouterie, seul ou en mélange avec le pentasulfure ou d'autres produits (vermillon d'antimoine, cramoisi d'antimoine). Si l'on fond le sulfure naturel, on obtient le trisulfure noir, à cassure brillante et qui sert en pyrotechnie, pour la préparation des pâtes d'allumettes, d'amorces ou de capsules fulminantes (avec du chlorate de potassium), de poudre éclair pour la photographie (avec du chromate de potassium), etc. Traité à chaud par le carbonate de sodium, il donne le kermès minéral, constitué essentiellement par du trisulfure d'antimoine et du pyroantimoniote de sodium et utilisé en médecine (n° 3824).
- b) Pentasulfure (soufre doré d'antimoine) (Sb₂S₅). Préparé en acidulant une solution de sulfoantimoniote de sodium (sel de Schlippe), il est en poudre jaune orange, se décomposant à la longue, même dans l'obscurité. Il sert à préparer des amorces, à vulcaniser le caoutchouc, en médecine humaine (expectorant) ou vétérinaire.

Le sulfure naturel d'antimoine (stibine, antimonite) et l'oxysulfure naturel (kermésite) relèvent du n° 2617.

- 10) Sulfure de baryum (BaS). Obtenu par la réduction du sulfate naturel du n° 2511 (barytine) au moyen du charbon, il se présente en poudre ou morceaux blancs s'il est pur, grisâtres ou jaunâtres dans le cas contraire; il est toxique. Mêmes usages que le sulfure de strontium.
- 11) Autres sulfures. On peut citer encore:
- Les sulfures (neutre ou acide) de potassium. L'hydrogénosulfure de potassium sert à préparer le mercaptan.
 - Les sulfures de cuivre, qui servent à préparer les électrodes ou des peintures sous-marines; le sulfure naturel de cuivre (covelline, covellite, chalcosine, chalcosite) relève du n° 2603.
 - Le sulfure de plomb, utilisé en céramique; le sulfure naturel de plomb (galène) relève du n° 2607.

La présente position ne comprend pas le sulfure naturel de mercure (cinabre) ni les sulfures de mercure artificiels, qui relèvent respectivement des n°s 2617 et 2852.

- 12) Polysulfures. Les polysulfures, qui sont également repris sous cette position, sont des mélanges de sulfures du même métal.
- Le polysulfure de sodium (foie du soufre sodique) que l'on obtient en chauffant du soufre avec du carbonate de sodium ou du sulfure neutre de sodium, contient surtout du disulfure (Na_2S_2), du trisulfure et du tétrasulfure de sodium et des impuretés (sulfate, sulfite, etc.). Il est en plaques verdâtres, solubles, s'oxydant à l'air, très hygroscopiques; on le conserve dans des récipients bien fermés. Il sert surtout comme dénitrant en synthèse organique (préparation des colorants au soufre), dans la flottation, dans la préparation des polysulfures d'éthylène, du sulfure de mercure artificiel, des bains sulfureux ou de préparations pour le traitement de la gale.
 - Le polysulfure de potassium (foie de soufre potassique) sert aux mêmes usages que le polysulfure de sodium et plus particulièrement pour les bains sulfureux.

Sont également exclus de la présente position les sulfures naturels ci-après:

- Le sulfure de nickel (millerite) (n° 2530).*
- Le sulfure de molybdène (molybdénite) (n° 2613).*
- Le sulfure de vanadium (patronite) (n° 2615).*
- Le sulfure de bismuth (bismuthinite) (n° 2617).*

2831. Dithionites et sulfoxylates

Les dithionites (hydrosulfites) sont les sels de l'acide dithioneux ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$) qui n'a pu être isolé à l'état libre. Ces sels sont obtenus en réduisant, à l'aide de poudre de zinc, des solutions d'hydrogénosulfites saturées de gaz sulfureux. Ce sont eux-mêmes des réducteurs utilisés dans les industries chimiques, les industries textiles ou la sucrerie, principalement comme décolorants.

Le plus important est le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), anhydre, en poudre blanche, soluble dans l'eau, ou hydraté (avec 2 H_2O) en cristaux incolores. Produit réducteur, il est utilisé en synthèse organique, dans l'industrie des colorants, en teinture ou impression ou en papeterie. Ce produit, même cristallisé, s'altère assez rapidement. Aussi pour certains emplois, notamment comme rongeur dans l'industrie textile, le dithionite de sodium est-il stabilisé au moyen de formol (dithionite-formaldéhyde), parfois avec addition d'oxyde de zinc ou de glycérol. Il peut aussi être stabilisé à l'acétone.

Les dithionites de potassium, de calcium, de magnésium ou de zinc, qui peuvent être stabilisés par des procédés analogues, sont des produits semblables, qui ont les mêmes propriétés réductrices et les mêmes emplois que le dithionite de sodium.

Les dithionites stabilisés entrent dans la présente position, de même que les sulfoxylates formaldéhyde, qui sont des produits similaires.

Les sulfites et les thiosulfates sont repris au n° 2832.

2832. Sulfites; thiosulfates

Figurent dans cette position, sous réserve des exclusions rappelées dans l'introduction du présent Sous-Chapitre:

- A) Les sulfites de métaux, sels de l'acide sulfureux (H_2SO_3) (connu seulement à l'état de solutions aqueuses et correspondant à l'anhydride sulfureux du n° 2811).
- B) Les thiosulfates ou hyposulfites de métaux, sels d'un acide non isolé, l'acide thiosulfurique (acide hyposulfureux) ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Les lignosulfites sont repris au n° 3804 et les produits industriels dits hydrosulfites stabilisés par des matières organiques au n° 2831.

A. Sulfites

Le présent groupe couvre les sulfites, les hydrogénosulfites et les disulfites.

- 1) Sulfites de sodium. Il s'agit ici de l'hydrogénosulfite de sodium (NaHSO_3), du disulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{SO}_2$ ou $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) et du sulfite de sodium (Na_2SO_3).
 - a) L'hydrogénosulfite de sodium (bisulfite de sodium, sulfite acide de sodium) est obtenu par l'action du gaz sulfureux sur une solution aqueuse de carbonate de sodium. Il est en poudre ou en cristaux incolores, peu stables, à odeur de gaz sulfureux; il est très soluble dans l'eau. On le présente aussi en solutions concentrées de couleur jaunâtre.
C'est un réducteur employé dans les synthèses organiques. On l'emploie pour la préparation de l'indigo, le blanchiment de la laine ou de la soie ou le traitement du latex (agent de vulcanisation), en tannerie, en oenologie (antiseptique facilitant la conservation du vin) ou pour diminuer la flottabilité des minerais.
 - b) Le disulfite de sodium (métabisulfite neutre de sodium, pyrosulfite de sodium, sulfite sec et dans certains cas appelé improprement bisulfite cristallisé) est obtenu à partir de l'hydrogénosulfite. Il s'oxyde assez vite, surtout à l'air humide. Il sert aux mêmes usages que l'hydrogénosulfite de sodium et plus spécialement en viticulture, en photographie.
 - c) Le sulfite de sodium (sulfite neutre de sodium), préparé en neutralisant par le carbonate de sodium une solution d'hydrogénosulfite, est anhydre (en poudre) ou en cristaux incolores (avec 7 H_2O), solubles dans l'eau. Il est employé en photographie, en brasserie, pour le traitement de la gemme du pin, comme antiseptique ou agent de blanchiment, pour la préparation des autres sulfites ou thiosulfates ou de colorants organiques, etc.
- 2) Sulfite d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Obtenu par l'action du gaz sulfureux sur l'ammoniaque, il se présente en cristaux incolores, solubles dans l'eau, s'oxydant à l'air. On l'emploie en synthèse organique.
- 3) Sulfites de potassium. Ils se présentent sous des formes analogues à celles des sulfites de sodium.
 - a) L'hydrogénosulfite, en cristaux, utilisé en teinturerie ou en oenologie.

- b) Le disulfite (métabisulfite), en poudre blanche ou en écailles, servant en photographie ou pour le secrétage des poils en chapellerie ou comme antiseptique.
 - c) Le sulfite, cristallisé avec 2 H₂O, employé dans l'impression des textiles.
- 4) Sulfites de calcium, qui comprennent:
- a) Le bis (hydrogénosulfite) de calcium (disulfite de calcium) (Ca(HSO₃)₂), obtenu par l'action du gaz sulfureux sur une solution aqueuse de chaux; il ne s'emploie pratiquement qu'en solutions aqueuses. Il sert à préparer les pâtes chimiques de bois en dissolvant la lignine. On l'utilise aussi comme agent de blanchiment (décoloration des éponges), comme antichlore ou comme clarifiant des boissons.
 - b) Le sulfite de calcium (CaSO₃), poudre blanche cristalline ou aiguilles hydratées (avec 2 H₂O), très peu solubles dans l'eau, s'effleurissant à l'air. Il sert en pharmacie ou en oenologie.
- 5) Autres sulfites. On peut citer les sulfites de magnésium (qui ont les mêmes emplois que les sulfites de calcium), le sulfite de zinc (antiseptique et mordant), l'hydrogénosulfite ou bisulfite de chrome (mordant).

B. Thiosulfates

- 1) Thiosulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₃). Préparé à partir du thiosulfate de sodium, il est en cristaux incolores, déliquescents, solubles dans l'eau. Employé comme fixateur en photographie ou comme antiseptique.
- 2) Thiosulfate de sodium (Na₂S₂O₃ · 5 H₂O). Préparé par l'action du soufre sur une solution de sulfite de sodium, il se présente sous forme de cristaux incolores, très solubles dans l'eau, inaltérables à l'air. Il est utilisé comme fixateur en photographie, comme antichlore pour le blanchiment des textiles ou des papiers, dans le tannage au chrome ou en synthèse organique.
- 3) Thiosulfate de calcium (CaS₂O₃ · H₂O). Préparé par oxydation du sulfure de calcium, c'est une poudre cristalline blanche, soluble dans l'eau, servant en pharmacie ou pour la préparation d'autres thiosulfates.
- 4) Autres thiosulfates. On peut citer le thiosulfate de baryum (pigment à reflets nacrés), le thiosulfate d'aluminium (employé dans les synthèses organiques), le thiosulfate de plomb (préparation des allumettes sans phosphore).

2833. Sulfates; aluns; peroxosulfates (persulfates)

A. Sulfates

Sont compris ici les sels métalliques de l'acide sulfurique (H₂SO₄) du n° 2807, sous réserve des exceptions rappelées dans l'introduction du présent Sous-Chapitre et à l'exclusion, en outre, des sulfates de mercure qui relèvent du n° 2852, du sulfate d'ammonium qui, même pur, relève des n°s 3102 ou 3105 et du sulfate de potassium qui, même pur, relève des n°s 3104 ou 3105.

- 1) Les sulfates de sodium comprennent:
 - a) Sulfate de disodium (sulfate neutre) (Na₂SO₄). Il se présente à l'état anhydre ou hydraté sous forme de poudre ou de gros cristaux transparents s'effleurissant à l'air et se dissolvant dans l'eau avec abaissement de température. A l'état hydraté (Na₂SO₄ · 10 H₂O), il est dénommé sel de Glauber. Certaines formes impures de sulfate de disodium (degré de pureté 90 à 99 %) obtenues généralement en tant que sous-produits de la fabrication de plusieurs matières, sont à classer dans la présente position. Le sulfate de disodium est employé comme adjuvant de teinture. Il sert en verrerie comme fondant pour l'obtention de mélanges vitrifiables

(fabrication du verre à bouteilles, du cristal, des verres optiques); en tannerie pour la conservation des peaux; en papeterie (préparation de certaines pâtes chimiques de bois); dans l'industrie textile comme matière de charge pour l'apprêt des tissus; en médecine comme purgatif, etc.

Les sulfates naturels de sodium (glaubérite, bloedite, réussine, astrakanite) entrent dans le n° 2530.

- b) Hydrogénosulfate (sulfate acide) (NaHSO_4). Ce sel, qui est un résidu de fabrication de l'acide chlorhydrique, est en masses blanches fondues, déliquescentes. Succédané de l'acide sulfurique, il est utilisé notamment pour le décapage des métaux, pour la régénération du caoutchouc, dans la métallurgie de l'antimoine ou du tantale, comme herbicide.
 - c) Le disulfate (pyrosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$)).
- 2) Sulfate de magnésium. Le sulfate artificiel de magnésium repris ici (sel d'Epsom ou de Sedlitz) ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) est obtenu par purification de la kiesérite ou par action de l'acide sulfurique sur la dolomie. Il se présente en cristaux incolores, légèrement efflorescents à l'air, solubles dans l'eau. Il sert comme matière de charge pour l'apprêt des textiles, en tannerie, comme ignifugeant ou comme purgatif.

Le sulfate naturel de magnésium (kiesérite) rentre dans le n° 2530.

- 3) Sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). Ce sel provient du traitement par l'acide sulfurique de la bauxite, purifiée ou non, ou des divers aluminosilicates naturels; les impuretés consistent surtout en composés du fer. A l'état hydraté (avec $18 \text{H}_2\text{O}$), il est en cristaux blancs, solubles dans l'eau, et qui, suivant la concentration de la solution employée, sont, soit friables et susceptibles d'être rayés par l'ongle, soit durs et cassants; sous l'action de la chaleur il fond dans son eau de cristallisation en donnant finalement du sulfate anhydre. On l'emploie en teinturerie comme mordant, en tannerie pour la conservation des cuirs ou le tannage à l'alun, en papeterie pour l'encollage des pâtes, dans l'industrie des colorants pour l'obtention de laques, pour la fabrication du bleu de méthylène ou autres colorants thiaziniques. Il sert aussi à clarifier les suifs, à épurer les eaux industrielles, dans les extincteurs d'incendie, etc.

Entre également ici le sulfate basique d'aluminium, employé en teinturerie.

- 4) Sulfates de chrome. Le plus commun de ces sulfates est le sulfate chromique ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$), préparé à partir du nitrate et de l'acide sulfurique. Il est en poudre cristalline, violette ou verte, ou bien en solutions aqueuses. On l'emploie comme mordant en teinturerie (mordançage au chrome) ou en tannerie (tannage au chrome). Pour ce dernier usage, on utilise principalement des solutions peu stables de sulfates basiques de chrome, dérivés soit du sulfate chromique, soit du sulfate chromeux (CrSO_4). Ces divers sulfates sont repris ici.
- 5) Sulfates de nickel. Le plus commun de ces sulfates est le sulfate nickелеux (NiSO_4). Ce produit se présente sous forme de cristaux jaunes à l'état anhydre et de cristaux vert émeraude (avec $7 \text{H}_2\text{O}$) ou bleuâtre (avec $6 \text{H}_2\text{O}$) à l'état hydraté; il est soluble dans l'eau. On l'emploie dans le nickelage électrolytique, en teinture comme mordant, dans la préparation des masques à gaz ou comme catalyseur dans certaines synthèses.
- 6) Sulfates de cuivre.
- a) Sulfate cuivreux (Cu_2SO_4). Ce sel est un catalyseur utilisé pour la préparation de l'alcool éthylique de synthèse.
 - b) Sulfate cuivrique ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$). C'est un sous-produit de l'affinage électrolytique du cuivre; on l'obtient aussi en traitant des déchets de cuivre par de l'acide sulfurique très étendu. Il se présente en cristaux ou en poudre cristalline de couleur bleue. Il est soluble dans l'eau et se transforme par calcination en sulfate anhydre blanc, très avide d'eau. On l'utilise comme fongicide en agriculture (voir la

Note explicative du n° 3808) pour le chaulage des blés, la préparation de bouillies anticryptogamiques. Il est employé aussi pour la préparation de l'oxyde cuivreux ou de couleurs minérales au cuivre, pour la teinture (en noir, violet ou lilas, de la laine ou de la soie), pour le cuivrage électrolytique ou l'affinage électrolytique du cuivre comme régulateur de flottabilité (il rétablit la flottabilité naturelle), comme antiseptique, etc.

Le sulfate naturel basique de cuivre (brochantite) relève du n° 2603.

- 7) Sulfate de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$). Ce sel, qui est obtenu par dissolution dans l'acide sulfurique dilué de zinc, d'oxyde de zinc, de carbonate de zinc ou de blende grillée, se présente en masses vitreuses blanches, ou en cristaux en forme d'aiguilles. Il sert à diminuer la flottabilité naturelle des minerais et est utilisé aussi pour fabriquer des siccatifs, comme mordant de teinturerie, pour zinguer les métaux par électrolyse, comme antiseptique, pour conserver les bois, pour la fabrication de divers composés du zinc. Il entre dans la fabrication des lithopones classés au n° 3206 ou de luminophores (sulfate de zinc activé par le cuivre), également compris dans le n° 3206.
- 8) Sulfate de baryum. Il s'agit ici du sulfate artificiel ou précipité (BaSO_4), obtenu en précipitant une solution de chlorure de baryum par l'acide sulfurique ou un sulfate alcalin. Il est en poudre blanche très dense (densité 4,4 environ), insoluble dans l'eau, ou en pâte épaisse. C'est un pigment blanc et une matière de charge que l'on emploie pour l'apprêt des tissus, la préparation du caoutchouc, des papiers couchés ou des cartons, l'obtention de luts, de laques, de couleurs, de peintures, etc. A l'état pur, il est opaque aux rayons X et trouve son emploi en radiographie, pour l'obtention de préparations opacifiantes.

Le sulfate naturel de baryum (appelé barytine ou, dans certains pays, spath pesant) est repris au n° 2511.

- 9) Sulfates de fer.
- a) Sulfate ferreux (FeSO_4). Il est obtenu par l'action sur des rognures de fer de l'acide sulfurique étendu ou comme sous-produit de la fabrication du blanc de titane; il contient souvent du cuivre, du fer et de l'arsenic à l'état d'impuretés. Ce sel, très soluble dans l'eau, se présente surtout à l'état hydraté (généralement avec $7 \text{H}_2\text{O}$), en cristaux vert clair, brunissant à l'air en s'oxydant; ils se transforment sous l'action de la chaleur en sulfate anhydre, blanc. Les solutions aqueuses sont vertes et brunissent à l'air. Le sulfate ferreux sert à l'obtention d'encre fixes (encres au fer), de couleurs (préparation du bleu de Prusse), à la préparation (avec de la chaux éteinte et de la sciure de bois) du mélange de Lamming qui sert à épurer le gaz de houille, en teinture, comme désinfectant, comme antiseptique ou comme herbicide.
- b) Sulfate ferrique ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). Préparé à partir du sulfate ferreux, il est en poudre ou plaques brunâtres. Très soluble dans l'eau, il forme avec elle un hydrate blanc (avec $9 \text{H}_2\text{O}$). On l'emploie pour épurer les eaux naturelles ou les eaux d'égouts, pour coaguler le sang dans les abattoirs, pour le tannage au fer, comme fongicide. Il entrave la flottabilité des minerais et sert de régulateur de flottation. On l'utilise aussi comme mordant en teinturerie ou pour la production électrolytique du cuivre ou du zinc.
- 10) Sulfate de cobalt ($\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$). Préparé à partir de l'oxyde cobalteux et de l'acide sulfurique, il est en cristaux rouges, solubles dans l'eau. Il sert au cobaltage électrolytique, comme couleur céramique, comme catalyseur ou pour la préparation des résinates de cobalt précipités (siccatifs).
- 11) Sulfate de strontium. Le sulfate artificiel de strontium (SrSO_4), précipité des solutions de chlorure, est une poudre blanche, peu soluble dans l'eau. On l'emploie en pyrotechnie, en céramique ou pour la préparation de divers sels de strontium.

Le sulfate de strontium natif (célestine) entre dans le n° 2530.

12) Sulfate de cadmium (CdSO_4). Il se présente en cristaux incolores, solubles dans l'eau, anhydres ou hydratés (avec 8 H_2O). Il est utilisé pour la fabrication du jaune de cadmium (sulfure de cadmium) ou d'autres colorants ou de produits médicaux, en électricité (pile étalon de Weston), en galvanoplastie, en teinturerie.

13) Sulfates de plomb.

- a) Sulfate neutre artificiel de plomb (PbSO_4). Obtenu à partir de nitrate ou d'acétate de plomb précipité par l'acide sulfurique, il est en poudre ou cristaux blancs, insolubles dans l'eau. Il sert notamment à fabriquer les sels de plomb.
- b) Sulfate basique de plomb. Préparé en chauffant de la litharge avec de l'acide sulfurique, il se présente en poudre grisâtre. Il peut être obtenu également par un procédé métallurgique et il est alors en poudre blanche. On l'emploie dans la préparation de pigments, de mastics, de mélanges pour l'industrie du caoutchouc, etc.

Le sulfate de plomb naturel (anglésite) est un minéral du n° 2607.

B. Aluns

Les aluns sont des sulfates doubles hydratés comportant, d'une part, un sulfate d'un métal trivalent (aluminium, chrome, manganèse, fer ou indium), d'autre part, un sulfate d'un métal monovalent (alcalin ou ammoniacal). Ils sont employés en teinturerie, comme antiseptiques ou dans la préparation des produits chimiques, mais on tend à leur substituer les sulfates simples.

1) Aluns d'aluminium.

- a) Alun ordinaire ou alun de potasse. C'est un sulfate double hydraté d'aluminium et de potassium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$). On l'obtient à partir de l'alunite naturelle (pierre d'alun) du n° 2530, qui est un sulfate double basique d'aluminium et de potassium mélangé d'hydrate d'alumine. On fabrique aussi l'alun à partir des deux sulfates qui le constituent. C'est un solide blanc, cristallisé, soluble dans l'eau; calciné, il donne une poudre blanche, légère, anhydre et cristalline (alun calciné). On l'emploie aux mêmes usages que le sulfate d'aluminium, en particulier pour la préparation des laques, en teinture, en tannerie (tannage à l'alun). Il sert aussi en photographie, en parfumerie, etc.
- b) Alun ammoniacal. Sulfate double d'aluminium et d'ammonium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$). Il est en cristaux incolores, solubles dans l'eau, surtout à chaud. Il sert notamment à préparer l'alumine pure et est utilisé en médecine.
- c) Alun de soude ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$). Semblable à l'alun de potasse, il se présente en cristaux très efflorescents, solubles dans l'eau. On l'emploie comme mordant de teinturerie.

2) Aluns de chrome.

- a) Alun de chrome proprement dit, sulfate double de chrome et de potassium ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$). Il est obtenu par réduction à l'aide de gaz sulfureux d'une solution de dichromate de potassium additionnée d'acide sulfurique. Il forme des cristaux d'un rouge violacé, solubles dans l'eau, s'effleurissant à l'air. On l'emploie en teinturerie comme mordant, en tannerie (tannage au chrome), en photographie, etc.
- b) Alun de chrome ammoniacal. C'est une poudre bleue cristalline, utilisée en tannerie ou en céramique.

3) Aluns de fer. L'alun de fer ammoniacal ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$), en cristaux violets se déshydratant et blanchissant à l'air, et l'alun de fer (III) potassique, également en cristaux violets, servent en teinturerie.

C. Peroxosulfates (persulfates)

Le nom de peroxosulfates (persulfates) doit être réservé aux sels des acides peroxosulfuriques du n° 2811. Ils sont assez stables à sec, mais leurs solutions aqueuses se décomposent sous l'action de la chaleur. Ce sont des oxydants énergiques.

- 1) Peroxodisulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈). Préparé par électrolyse de solutions concentrées de sulfate d'ammonium additionnées d'acide sulfurique, il est en cristaux incolores, solubles dans l'eau, se décomposant spontanément à l'humidité et à la chaleur. On l'emploie en photographie, dans le blanchiment ou la teinture des tissus, dans la préparation des amidons solubles, dans la préparation des autres peroxosulfates ou de certains bains électrolytiques, en synthèse organique, etc.
- 2) Peroxodisulfate de sodium (Na₂S₂O₈). En cristaux incolores, très solubles dans l'eau, il sert de désinfectant, de décolorant, de dépolarisant (piles) ou pour la gravure sur alliages de cuivre.
- 3) Peroxodisulfate de potassium (K₂S₂O₈). Présenté en cristaux incolores, très solubles dans l'eau, on l'emploie dans le blanchiment, en savonnerie, en photographie, comme antiseptique, etc.

Les sulfates de calcium naturels (gypse, anhydrite, karsénite) sont repris au n° 2520.

2834. Nitrites; nitrates

A. Nitrites

Sont compris ici, sous réserve des exclusions rappelées dans l'introduction du présent Sous-Chapitre, les nitrites (azotites), sels métalliques de l'acide nitreux (HNO₂) du n° 2811.

- 1) Nitrite de sodium (sel à diazoter) (NaNO₂). Ce sel est obtenu en réduisant le nitrate de sodium par le plomb ou au cours de la fabrication de la litharge. Il est en cristaux incolores, hygroscopiques, très solubles dans l'eau. On l'emploie comme oxydant dans les teintures à la cuve ou dans les synthèses organiques. Il est utilisé comme antichlore dans le blanchiment des textiles, en photographie, comme raticide, pour la conservation des viandes, etc.
- 2) Nitrite de potassium (KNO₂). Préparé de la même manière que le nitrite de sodium ou par action du gaz sulfureux sur un mélange de chaux et de salpêtre, il se présente en poudre cristalline ou en bâtonnets jaunâtres; il est souvent mélangé d'autres sels. Il est soluble dans l'eau, très déliquescent et altérable à l'air. Il sert aux mêmes usages que le nitrite de sodium.
- 3) Nitrite de baryum (Ba(NO₂)₂). Cristaux octaédriques utilisés en pyrotechnie.
- 4) Autres nitrites. On peut citer le nitrite d'ammonium, peu stable et explosif, que l'on utilise en solutions pour la production d'azote dans les laboratoires.

Les cobaltinitrites relèvent du n° 2842.

B. Nitrates

Sont repris ici les nitrates (azotates), sels métalliques de l'acide nitrique (HNO₃) du n° 2808, sous les exceptions rappelées dans l'introduction du présent Sous-Chapitre et à l'exclusion, en outre, du nitrate d'ammonium et du nitrate de sodium même purs, qui relèvent des n°s 3102 ou 3105 (voir aussi les exclusions ci-après).

Les nitrates basiques entrent également dans cette rubrique.

- 1) Nitrate de potassium (KNO_3). Ce sel, appelé aussi nitre ou salpêtre, est obtenu à partir du nitrate de sodium et du chlorure de potassium. Il est en cristaux incolores, en masses vitreuses ou en poudre blanche cristalline (nitrate de neige), soluble dans l'eau, hygroscopique s'il est impur. Outre les usages mentionnés pour le nitrate de sodium, il sert à la préparation de la poudre noire et d'explosifs, d'amorces chimiques, de feux artificiels, d'allumettes, comme fondant de métallurgie, etc.
- 2) Nitrates de bismuth.
 - a) Nitrate de bismuth ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$). Préparé par l'action de l'acide nitrique sur le bismuth, il est en gros cristaux incolores, déliquescents. Il sert à préparer les oxydes ou sels de bismuth ou certains vernis.
 - b) Dihydroxynitrate de bismuth (nitrate basique de bismuth, sous-nitrate) ($\text{BiNO}_3(\text{OH})_2$). Obtenu à partir du nitrate neutre de bismuth, il se présente sous la forme d'une poudre blanche, nacréée, insoluble dans l'eau. On l'emploie en médecine (contre les troubles gastro-intestinaux), en céramique (couleurs à teintes irisées), en parfumerie (fards), dans la préparation des amorces au fulminate, etc.
- 3) Nitrate de magnésium ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). Il se présente en cristaux incolores, solubles dans l'eau. On l'emploie en pyrotechnie, dans la préparation des produits réfractaires (associé à la magnésie), des manchons à incandescence, etc.
- 4) Nitrate de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$). Il s'obtient en traitant du calcaire broyé avec l'acide nitrique, et se présente en masse déliquescente blanche, soluble dans l'eau, l'alcool et l'acétone. Il est utilisé en pyrotechnie et dans la fabrication d'explosifs, d'allumettes, d'engrais, etc.
- 5) Nitrate ferrique ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6$ ou $9 \text{H}_2\text{O}$). Cristaux bleus. Mordant de teinturerie ou d'impression (seul ou associé à l'acétate). La solution aqueuse pure sert en médecine.
- 6) Nitrate de cobalt ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). Cristaux violets, rougeâtres ou brunâtres, solubles dans l'eau, déliquescents. Ce sel est employé dans la préparation de bleus ou de jaunes de cobalt ou des encres sympathiques, pour décorer les céramiques, pour le cobaltage électrolytique, etc.
- 7) Nitrate de nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). Ce sel, qui est en cristaux verts, déliquescents, solubles dans l'eau, est employé en céramique (pigments bruns), en teinturerie (mordant), dans le nickelage électrolytique, pour l'obtention de l'oxyde de nickel ou pour la préparation du nickel pur catalyseur.
- 8) Nitrate cuivrique ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$). La dissolution de cuivre dans l'acide nitrique donne par cristallisation le nitrate (avec 3 ou 6 H_2O , selon la température); ce sont des cristaux bleus ou verts, solubles dans l'eau, hygroscopiques, vénéneux. Ce sel est utilisé en pyrotechnie, dans l'industrie des colorants, de la teinture ou de l'impression des tissus (mordant), pour la préparation de l'oxyde cuivrique, de papiers photographiques, dans les revêtements électrolytiques, pour patiner les métaux, etc.
- 9) Nitrate de strontium ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$). En dissolvant l'oxyde ou le sulfure de strontium dans l'acide nitrique, on obtient, à chaud, le sel anhydre, à froid, le sel hydraté (avec 4 H_2O). C'est une poudre cristalline incolore, déliquescente, soluble dans l'eau, qui se décompose sous l'action de la chaleur; on l'emploie en pyrotechnie pour colorer les feux en rouge; on l'utilise aussi dans la préparation des allumettes.
- 10) Nitrate de cadmium ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$). Préparé à partir de l'oxyde, il est en aiguilles incolores, solubles dans l'eau, déliquescentes. Il est utilisé en céramique, en verrerie ou comme colorant.
- 11) Nitrate de baryum ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$). Préparé à partir du carbonate naturel du n° 2511 (withérite), il est en cristaux ou en poudre cristalline, incolores ou blancs, solubles dans l'eau, vénéneux. On l'emploie en pyrotechnie pour colorer les feux en vert, dans la fabrication des explosifs, des verres d'optique, des compositions vitrifiables, des sels de baryum ou de nitrates, etc.
- 12) Nitrate de plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). Obtenu à partir du minium et de l'acide nitrique, le nitrate de plomb est un sous-produit de la préparation du bioxyde de plomb. Il est en cristaux

incolores, solubles dans l'eau, vénéneux. On l'emploie en pyrotechnie (feux jaunes), dans la fabrication des allumettes, des explosifs, de certains colorants, en tannerie, en photographie ou en lithographie, dans la préparation des sels de plomb ou comme oxydant en synthèse organique.

Outre les exclusions rappelées ci-dessus n'entrent pas dans la présente position:

- a) *Les nitrates de mercure (n° 2852).*
- b) *Les acétonitrates (Chapitre 29), tels que l'acétonitrate de fer, utilisé comme mordant.*
- c) *Les sels doubles, même purs, de sulfate d'ammonium et de nitrate d'ammonium (nos 3102 ou 3105).*
- d) *Les explosifs consistant en mélange de nitrates de métaux (n° 3602).*

2835. Phosphinates (hypophosphites), phosphonates (phosphites) et phosphates; polyphosphates, de constitution chimique définie ou non

A. Phosphinates (hypophosphites)

Sont compris ici, sous réserve des exclusions rappelées dans l'introduction du présent Sous-Chapitre, les phosphinates (hypophosphites), sels métalliques de l'acide phosphinique (hypophosphoreux)(H_3PO_2) du n° 2811.

Ce sont des sels solubles dans l'eau. Sous l'action de la chaleur, ils se décomposent en dégageant du phosphore d'hydrogène (hydrogène phosphoré), qui s'enflamme spontanément. Les phosphinates alcalins ont des propriétés réductrices.

Les plus importants sont:

- I) Le phosphinate (hypophosphite) de sodium (NaH_2PO_2), en tablettes ou en poudre cristalline, blanches, hygroscopiques.
- II) Le phosphinate (hypophosphite) de calcium ($Ca(H_2PO_2)_2$), en cristaux incolores ou en poudre blanche (obtenu par l'action du phosphore blanc sur un lait de chaux bouillant).

Ces deux produits sont utilisés en médecine comme toniques ou reconstituants.

- III) Les phosphinates (hypophosphites) d'ammonium, de fer ou de plomb.

B. Phosphonates (phosphites)

Sont compris ici, sous réserve des exclusions rappelées dans l'introduction du présent Sous-Chapitre, les phosphonates (phosphites), sels métalliques (neutres ou acides) de l'acide phosphonique (phosphoreux)(H_3PO_3) du n° 2811.

Les plus importants sont les phosphonates d'ammonium, de sodium ou de potassium et le phosphonate de calcium, composés solubles dans l'eau, constituant des réducteurs.

C. Phosphates et polyphosphates

Sont compris ici, sous réserve des exclusions rappelées dans l'introduction du présent Sous-Chapitre, les phosphates et polyphosphates de métaux dérivés des acides du n° 2809, c'est-à-dire:

- I) Les phosphates, sels métalliques de l'acide phosphorique (H_3PO_4). Ce sont les plus importants et on leur réserve souvent l'appellation de phosphates, sans autres précisions. Les sels formés par cet acide avec les métaux monovalents peuvent être mono-, di- ou tribasiques (c'est-à-dire contenir un, deux ou trois atomes du métal lorsqu'ils sont formés avec des métaux monovalents); c'est ainsi qu'il existe trois phosphates de sodium: le dihydrogénophosphate de sodium (phosphate monosodique (NaH_2PO_4)), l'hydrogénophosphate de disodium (phosphate disodique (Na_2HPO_4)) et le phosphate trisodique (Na_3PO_4).

- II) Les pyrophosphates (diphosphates) - sels métalliques de l'acide pyrophosphorique ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$).
- III) Les métaphosphates, sels métalliques des acides métaphosphoriques $(\text{HPO}_3)_n$.
- IV) Autres polyphosphates, sels métalliques des acides polyphosphoriques à degré de polymérisation supérieur.

Les phosphates et les polyphosphates les plus importants sont les suivants:

1) Phosphates et polyphosphates d'ammonium

- a) Phosphate de triammonium $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, stable en solution aqueuse seulement.
- b) Polyphosphates d'ammonium. Il existe plusieurs polyphosphates d'ammonium à degré de polymérisation de quelques unités jusqu'à quelques milliers.

Ils se présentent comme poudre blanche cristalline, soluble ou insoluble dans l'eau; ils sont utilisés pour la préparation d'engrais, comme additif pour vernis ou préparations ignifuges.

Ils restent classés dans cette position même si leur degré de polymérisation n'est pas défini.

Le dihydrogénéorthophosphate d'ammonium (phosphate d'ammonium) et l'hydrogénéorthophosphate de diammonium (phosphate diammonique), même purs et les mélanges de ces produits entre eux, sont exclus de cette position (n° 3105).

2) Phosphates et polyphosphates de sodium

- a) Dihydrogénéorthophosphate de sodium (phosphate monosodique) $(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})$, en cristaux incolores, solubles dans l'eau perdant à la chaleur l'eau de cristallisation (phosphate pulvérisé), puis se transformant en pyrophosphate et finalement en métaphosphate. On l'emploie en médecine, dans l'industrie des textiles artificiels, comme coagulant des substances protéiques, en électrolyse, etc.
- b) Hydrogénéorthophosphate de disodium (phosphate disodique) $(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$, anhydre (poudre blanche) ou cristallisé (avec 2, 7 ou 12 H_2O). Ce produit, qui est soluble dans l'eau, sert à charger les soies (avec le chlorure d'étain), à rendre incombustibles les tissus, le bois ou le papier, pour le mordantage des tissus, dans le tannage au chrome, la fabrication des verres d'optique, l'émaillage de la porcelaine, la préparation des levures artificielles, l'industrie des colorants, la soudure métallique, en galvanoplastie, en médecine, etc.
- c) Orthophosphate de trisodium (phosphate trisodique) $(\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O})$, en cristaux incolores, solubles dans l'eau, perdant à la chaleur une partie de leur eau de cristallisation. On l'emploie comme fondant pour dissoudre les oxydes de métaux, en photographie, comme détergent, pour adoucir les eaux industrielles ou désincruster les chaudières, pour clarifier le sucre ou les liqueurs, en tannerie, en médecine, etc.
- d) Pyrophosphates de sodium (diphosphates de sodium). Le pyrophosphate de tétrasodium (diphosphate neutre) $(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7)$ en poudre blanche, non hygroscopique, soluble dans l'eau, sert en blanchisserie, dans la préparation de détersifs, de compositions empêchant le sang de coaguler, des produits réfrigérants, des désinfectants, en fromagerie, etc.

Le dihydrogénéopyrophosphate de disodium (phosphate biacide) $(\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)$, de même aspect, est utilisé comme fondant en émaillerie; il sert aussi à précipiter la caséine du lait, à préparer des levures artificielles, certaines farines lactées, etc.

- e) Triphosphate de sodium $(\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10})$ (triphosphate de pentasodium appelé également tripolyphosphate de sodium). Poudre blanche cristalline, utilisée comme adoucissant des eaux, émulsifiant ou pour préserver les aliments.

- f) Métaphosphates de sodium (formule brute $(\text{NaPO}_3)_n$). Il existe deux métaphosphates qui répondent à cette dénomination, à savoir le cyclotriphosphate et le cyclo tétraphosphate de sodium.
- g) Polyphosphates de sodium à degré de polymérisation élevé. Certains polyphosphates de sodium sont improprement appelés métaphosphates de sodium. Il existe plusieurs polyphosphates de sodium linéaires à degré de polymérisation compris entre quelques dizaines et quelques centaines d'unités. Bien qu'ils soient présentés généralement comme polymères à degré de polymérisation non défini, ils restent classés dans la présente position.

Parmi eux, il faut signaler:

Le produit improprement désigné par le terme d'hexamétaphosphate de sodium est un mélange de polymères $((\text{NaPO}_3)_n)$. Il est appelé aussi sel de Graham et se présente sous forme de produit vitreux ou de poudre blanche, soluble dans l'eau. La solution aqueuse est susceptible de retenir le calcium et le magnésium de l'eau, d'où son emploi pour adoucir les eaux industrielles. On l'utilise aussi dans la préparation de détersifs, de colles à la caséine, pour émulsionner les huiles essentielles, en photographie, pour la fabrication de fromages fondus, etc.

- 3) Phosphates de potassium. Le dihydrogénoorthophosphate de potassium (phosphate monopotassique) (KH_2PO_4) , le plus usuel, est obtenu en traitant les craies phosphatées par l'acide orthophosphorique et le sulfate de potassium. Il est en cristaux incolores, solubles dans l'eau. On l'emploie notamment pour la nourriture minérale des levures ou comme engrais.

- 4) Phosphates de calcium.

- a) Hydrogénoorthophosphate de calcium (phosphate dicalcique) $(\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})$. Préparé en faisant agir une solution de chlorure de calcium acidulée sur l'orthophosphate disodique. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau. Il sert d'engrais, de condiment pour le bétail, dans la fabrication du verre, de médicaments, etc.

L'hydrogénoorthophosphate de calcium renfermant une proportion de fluor égale ou supérieure à 0,2 %, calculée sur le produit anhydre à l'état sec, relève du n° 3103 ou du n° 3105.

- b) Tétrahydrogéno bis (orthophosphate) de calcium (phosphate monocalcique) $(\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 1 \text{ ou } 2 \text{H}_2\text{O})$. Obtenu en traitant les os par l'acide sulfurique ou le chlorure d'hydrogène, il est en solutions épaisses (phosphate de calcium miel-leux), il perd son eau de cristallisation sous l'action de la chaleur; c'est le seul phosphate soluble dans l'eau. Il sert à la préparation de levures artificielles, de médicaments, etc.
- c) Bis (orthophosphate) de tricalcium $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$. Il s'agit ici du phosphate de calcium précipité, qui est le phosphate de calcium ordinaire, obtenu en traitant au chlorure d'hydrogène, puis à la soude caustique, le phosphate tricalcique des os ou en précipitant une solution d'orthophosphate trisodique par le chlorure de calcium en présence d'ammoniaque. C'est une poudre blanche, amorphe, inodore, insoluble dans l'eau. Il est utilisé comme mordant de teinturerie, pour clarifier les sirops, pour le décapage des métaux, dans l'industrie du verre ou des poteries, pour la préparation du phosphore, de médicaments (lactophosphates, glycérophosphates, etc.), etc.

Le phosphate naturel de calcium est repris au n° 2510.

- 5) Phosphate d'aluminium. L'orthophosphate artificiel d'aluminium (AlPO_4) , préparé à partir d'orthophosphate de sodium et de sulfate d'aluminium, est une poudre blanche, grisâtre ou rosée. Il sert notamment de fondant en céramique ou pour la charge des soies (avec l'oxyde d'étain), ainsi que pour la préparation de ciments dentaires.

Le phosphate naturel d'aluminium (wavellite) est repris n° 2530.

- 6) Phosphate de manganèse ($Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7 H_2O$). Le phosphate de manganèse obtenu à l'aide de chlorure manganéux et d'acide phosphorique, est une poudre violette qui constitue, seule ou en mélange avec d'autres produits (tels que le phosphate de fer), le violet de Nuremberg, employé en peinture d'art ou en émaillerie. Associé au phosphate d'ammonium, il donne le violet de Bourgogne.
- 7) Phosphate de cobalt (diorthophosphate de tricobalt). L'orthophosphate cobalteux ($Co_3(PO_4)_2 \cdot 2$ ou $8 H_2O$) est préparé partir de l'orthophosphate de sodium et de l'acétate de cobalt. Il est en poudre rose amorphe, insoluble dans l'eau. Traité par l'alumine gélatineuse, il constitue le bleu Thénard, employé en émaillerie. Associé au phosphate d'aluminium, il entre dans la préparation du violet de cobalt.
- 8) Autres phosphates. On peut citer les phosphates de baryum (opacifiant), de chrome (couleur céramique), de zinc (couleur céramique, préparation de ciments dentaires, fermentations, pharmacie), de fer (usages pharmaceutiques), de cuivre (couleur céramique).

Un certain nombre de phosphates, élaborés ou non, sont également exclus de cette rubrique. Ce sont:

- a) *Les phosphates tricalciques naturels (phosphorites), l'apatite et les phosphates naturels aluminocalciques, qui entrent dans le n° 2510.*
- b) *Les autres phosphates naturels des Chapitres 25 ou 26.*
- c) *Le dihydrogénoorthophosphate ammonique (orthophosphate monoammonique) et l'hydrogénoorthophosphate diammonique (orthophosphate diammonique), même purs (n° 3105).*
- d) *Les variétés de phosphates constituant des pierres gemmes (nos 7103 ou 7105).*

2836. Carbonates; peroxocarbonates (percarbonates); carbonate d'ammonium du commerce contenant du carbamate d'ammonium

Sont compris ici, sous réserve des exclusions rappelées dans l'introduction du présent Sous-Chapitre:

- I) Les carbonates (carbonates neutres, hydrogénocarbonates ou bicarbonates, carbonates basiques), sels métalliques de l'acide carbonique (H_2CO_3) non isolé, dont l'anhydride est classé au n° 2811.
- II) Les peroxocarbonates (percarbonates), qui sont des carbonates contenant un excès d'oxygène, tels que (Na_2CO_4) (monoperoxocarbonate) ou ($Na_2C_2O_6$) (diperoxocarbonate), qui résultent de l'action de l'anhydride carbonique sur les peroxydes de métaux.

A. Carbonates

- 1) Carbonates d'ammonium. Les carbonates d'ammonium sont obtenus en chauffant un mélange de craie et de sulfate (ou de chlorure) d'ammonium ou encore en faisant réagir l'anhydride carbonique et le gaz ammoniac en présence de vapeur d'eau.

Dans ces diverses préparations, on obtient le carbonate d'ammonium du commerce qui, outre diverses impuretés (chlorures, sulfates, substances organiques), contient du bicarbonate d'ammonium et du carbamate d'ammonium ($NH_4COO.NH_2$). Le carbonate d'ammonium du commerce est en masses cristallines blanches ou en poudre; il est soluble dans l'eau chaude; il se détériore à l'air humide pour se transformer superficiellement en carbonate acide. On peut l'utiliser dans cet état.

Les carbonates d'ammonium sont employés comme mordants dans la teinture ou l'impression des textiles, comme détersifs des laines, comme expectorants en médecine, pour la fabrication de sels révulsifs (sels anglais), de levures artificielles, dans la tannerie ou l'industrie du caoutchouc, dans la métallurgie du cadmium, en synthèse organique, etc.

2) Carbonates de sodium.

- a) Carbonate de disodium ou carbonate neutre (Na_2CO_3) (sel Solvay). Ce sel est appelé improprement carbonate de soude ou même soude du commerce; on ne doit pas le confondre avec l'hydroxyde de sodium (soude caustique) du n° 2815. On peut l'obtenir en traitant une saumure ammoniacale (solution de chlorure de sodium dans l'ammoniaque) par l'anhydride carbonique et décomposition par la chaleur du carbonate acide de sodium ainsi formé.

Il se présente en poudre à l'état anhydre ou déshydraté ou bien en cristaux à l'état hydraté avec $10 \text{ H}_2\text{O}$, s'effleurissant à l'air pour se transformer en monohydrate (avec $1 \text{ H}_2\text{O}$). On l'utilise dans nombre d'industries: comme fondant de verrerie ou de céramique, dans l'industrie textile, pour la préparation de lessives, pour la teinture, pour la charge des soies à l'étain (avec le chlorure stannique), comme désincrustant (voir la Note explicative du n° 3824), pour la préparation de la soude caustique, de sels de sodium, de l'indigo, dans la métallurgie du tungstène, du bismuth, de l'antimoine, du vanadium, en photographie, pour l'épuration des eaux industrielles (procédé Neckar) ou, en mélange avec la chaux, pour épurer le gaz d'éclairage.

- b) Hydrogénocarbonate de sodium (bicarbonate ou carbonate acide) (NaHCO_3). Il est généralement en poudre cristalline ou en cristaux blancs, solubles dans l'eau, surtout à chaud et susceptibles de se décomposer à l'humidité. Il sert en médecine (contre la gravelle) ou pour la fabrication de pastilles digestives, de boissons gazeuses; on l'emploie aussi pour préparer les levures artificielles, en porcelainerie, etc.

Le carbonate de sodium naturel (natron, trona, urao) relève du n° 2530.

3) Carbonates de potassium.

- a) Carbonate de dipotassium ou carbonate neutre (K_2CO_3). Appelé improprement carbonate de potasse ou même potasse, il ne doit pas être confondu avec l'hydroxyde de potassium (potasse caustique) du n° 2815. On l'obtient à partir des cendres de végétaux, des vinasses de betteraves ou des suints et surtout à partir du chlorure de potassium. Il est en masses blanches cristallines, très déliquescentes, solubles dans l'eau. Ce produit est utilisé en verrerie, cristallerie (verres d'optique) ou en céramique, dans l'industrie textile, pour le décapage des peintures, pour la préparation de sels de potassium, des cyanures, du bleu de Prusse, comme désincrustant, etc.

- b) Hydrogénocarbonate de potasse ou carbonate acide (bicarbonate de potasse) (KHCO_3). Préparé par l'action de l'anhydride carbonique sur le carbonate neutre de potassium, il est en cristaux blancs, solubles dans l'eau, peu déliquescents. Il sert dans les extincteurs d'incendie, dans la préparation de levures artificielles, en médecine ou oenologie (désacidifiant).

- 4) Carbonate de calcium précipité. Le carbonate de calcium précipité (CaCO_3) repris ici résulte du traitement de solutions de sels de calcium par l'anhydride carbonique. Il est utilisé comme matière de charge pour la préparation de pâtes dentifrices, de poudres dites de riz, en médecine (comme médicament antirachitique), etc.

Sont exclus de la présente position les calcaires naturels (Chapitre 25), la craie (carbonate de calcium naturel) même lavée et pulvérisée (n° 2509) et le carbonate de calcium sous forme de poudre, dont les particules sont enrobées d'une pellicule hydrofuge d'acides gras (acide stéarique, par exemple) (n° 3824).

- 5) Carbonate de baryum précipité. Le carbonate de baryum précipité (BaCO_3) repris ici est obtenu à partir du sulfure de baryum et du carbonate de sodium. Il est en poudre blanche insoluble dans l'eau. Il sert à épurer les eaux industrielles, à préparer les parasitocides, à fabriquer les verres d'optique. On l'emploie aussi comme pigment ou fondant en émaillerie, dans l'industrie du caoutchouc, en papeterie, en savonnerie, en sucrerie, pour l'obtention de la baryte pure ou en pyrotechnie (feux verts).

Le carbonate de baryum naturel (withérite) relève du n° 2511.

6) Carbonates de plomb.

Les carbonates artificiels de plomb repris ici sont les suivants:

- a) Carbonate neutre de plomb (PbCO_3), poudre blanche cristalline ou amorphe, insoluble dans l'eau, employée en céramique ou pour la fabrication de couleurs, de mastics, de l'indigo, etc.
- b) Carbonates basiques de plomb ou hydrocarbonates du type ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), en poudre, pains, écailles ou pâtes, connus sous le nom de céruse. La céruse est obtenue à partir de l'acétate de plomb résultant de l'attaque de lames de plomb ou de litharge par l'acide acétique; c'est un pigment siccatif. On l'emploie à la préparation de peintures à l'huile, de compositions vitrifiables, de mastics spéciaux (pour les joints des tuyauteries à vapeur, par exemple) et pour l'obtention de la mine orange. Seule ou en mélange avec le sulfate de baryum, l'oxyde de zinc, le gypse, le kaolin, la céruse constitue le blanc de plomb (blanc d'argent), le blanc de Krems, le blanc de Venise, le blanc de Hambourg, etc.

La cérusite, carbonate naturel de plomb, relève du n° 2607.

7) Carbonates de lithium. Le carbonate de lithium (Li_2CO_3), obtenu en précipitant le sulfate de lithium par le carbonate de sodium, est une poudre blanche cristalline, inodore, inaltérable à l'air, peu soluble dans l'eau. Il sert en médecine (diathèse urique) ou pour la préparation de produits permettant d'obtenir des eaux minérales artificielles.

8) Carbonate de strontium précipité. Le carbonate de strontium précipité (SrCO_3) repris ici est une poudre blanche très fine, insoluble dans l'eau, que l'on emploie en pyrotechnie (feux rouges) ou pour préparer les verres irisés, les couleurs luminescentes, la strontiane ou les sels de strontium.

Le carbonate de strontium natif (strontianite) relève du n° 2530.

9) Carbonate de bismuth. Le carbonate artificiel de bismuth repris ici est essentiellement le carbonate basique de bismuth ($(\text{BiO})_2\text{CO}_3$) (carbonate de bismuthyle), poudre amorphe, blanche ou jaunâtre, insoluble dans l'eau, employée en médecine ou pour fabriquer les fards.

Le carbonate hydraté naturel de bismuth (bismutite) relève du n° 2617.

10) Carbonate de magnésium précipité. Le carbonate de magnésium précipité repris ici est un carbonate plus ou moins basique et hydraté. On l'obtient par double décomposition du carbonate de sodium et du sulfate de magnésium. C'est un produit blanc, inodore, pratiquement insoluble dans l'eau. Le carbonate léger est la magnésie blanche des pharmaciens, produit laxatif, que l'on présente souvent en pains cubiques. Le carbonate lourd est une poudre blanche granuleuse. On emploie le carbonate de magnésium comme matière de charge en papeterie ou dans l'industrie du caoutchouc; il sert aussi en parfumerie ou comme calorifuge.

Le carbonate de magnésium natif (giobertite, magnésite) relève du n° 2519.

11) Carbonates de manganèse. Le carbonate artificiel (MnCO_3), anhydre ou cristallisé (avec 1 H_2O), repris ici est une poudre fine, jaune, rosée ou brunâtre, insoluble dans l'eau, employée comme pigment en peinture, dans l'industrie du caoutchouc, en céramique et utilisée en médecine.

Le carbonate naturel de manganèse (diallogite, rhodochrosite) relève du n° 2602.

12) Carbonates de fer. Le carbonate artificiel (FeCO_3) anhydre ou cristallisé (avec 1 H_2O) repris ici est préparé par double décomposition du sulfate de fer et du carbonate de sodium; il est en cristaux grisâtres, insolubles dans l'eau, s'oxydant facilement à l'air, surtout à l'humidité. Il sert à préparer les sels de fer et certains médicaments.

Le carbonate naturel de fer (fer spathique ou sidérite, chalybite) relève du n° 2601.

- 13) Carbonates de cobalt. Le carbonate de cobalt (CoCO_3), anhydre ou cristallisé (avec 6 H_2O), est une poudre cristalline, rose, rouge ou verdâtre, insoluble dans l'eau. On l'emploie comme pigment en émaillerie; il sert aussi à préparer les oxydes ou les sels de cobalt.
- 14) Carbonates de nickel. Le carbonate artificiel normal de nickel (NiCO_3) est une poudre vert clair, insoluble dans l'eau, utilisée comme pigment céramique ou pour la préparation de l'oxyde de nickel. Le carbonate basique hydraté, en cristaux verdâtres, sert en céramique, en verrerie, en électrolyse, etc.

Le carbonate naturel basique de nickel (texacite) relève du n° 2530.

- 15) Carbonates de cuivre. Les carbonates artificiels, appelés aussi malachite artificielle, azurite artificielle, sont des poudres bleu verdâtre, vénéneuses, insolubles dans l'eau, consistant en carbonate neutre (CuCO_3) ou en carbonates basiques de divers types. On les prépare à partir du carbonate de sodium et de sulfate de cuivre. Ils sont employés comme pigments, purs ou en mélanges (cendres bleues ou vertes, bleu et vert de montagne), comme insecticides ou fongicides, en médecine (astringents et contre-poisons du phosphore), en galvanoplastie, en pyrotechnie, etc.

La malachite et l'azurite, carbonates basiques naturels de cuivre, relèvent du n° 2603.

- 16) Carbonate de zinc précipité. Le carbonate de zinc précipité (ZnCO_3) repris ici et qui est préparé par double décomposition de carbonate de sodium et de sulfate de zinc, est une poudre blanche cristalline, pratiquement insoluble dans l'eau. On l'emploie comme pigment en peinture, dans l'industrie du caoutchouc, en céramique ou en parfumerie.

Le carbonate de zinc natif (smithsonite) relève du n° 2608.

B. Peroxocarbonates (percarbonates)

- 1) Peroxocarbonates de sodium. Préparés en traitant le peroxyde de sodium ou son hydrate par de l'anhydride carbonique liquide, les divers peroxocarbonates de sodium sont des poudres blanches, se dissolvant dans l'eau et donnant de l'oxygène et du carbonate neutre de sodium. On les utilise dans le blanchiment, pour la préparation de lessives ménagères ou en photographie.
- 2) Peroxocarbonates de potassium. Ils sont obtenus en électrolysant à -10 °C ou -15 °C une solution saturée de carbonate neutre de potassium. Ils sont en cristaux blancs, très hygroscopiques, devenant bleuâtres à l'humidité, solubles dans l'eau. Ils constituent des oxydants énergiques que l'on emploie parfois dans le blanchiment.
- 3) Autres peroxocarbonates. On peut citer les peroxocarbonates d'ammonium ou de baryum.

2837. Cyanures, oxycyanures et cyanures complexes

Sont compris ici, sous réserve des exclusions rappelées dans l'introduction du présent Sous-Chapitre, les cyanures, les oxycyanures et les cyanures complexes.

A. Cyanures

Les cyanures simples (ou prussiates) repris ici sont les sels métalliques du cyanure d'hydrogène (acide cyanhydrique) (HCN) du n° 2811. Ces sels sont très vénéneux.

- 1) Cyanure de sodium (NaCN). Il est obtenu, soit par l'action du coke ou de gaz hydrocarbonés sur l'azote atmosphérique en présence de carbonate de sodium, soit en traitant au charbon de bois la cyanamide calcique du n° 3102, soit en mettant en œuvre

du charbon pulvérulent, du sodium et du gaz ammoniac. Il se présente en poudres, plaques ou pâtes blanches, cristallines, hygroscopiques, très solubles dans l'eau, à l'odeur d'amandes amères. A l'état fondu, il absorbe l'oxygène; il peut aussi former des hydrates. On le présente en vase clos. Il sert dans la métallurgie de l'or ou de l'argent, en dorure ou en argenture, en photographie, lithographie ou impression graphique, comme parasiticide ou insecticide, etc. On l'utilise aussi dans la préparation du cyanure d'hydrogène, des cyanures ou de l'indigo ou dans les opérations de flottation (en particulier pour séparer la galène de la blende ou les pyrites des chalcopyrites).

- 2) Cyanure de potassium (KCN). Obtenu par des procédés analogues, il a les mêmes propriétés et usages que le cyanure de sodium.
- 3) Cyanure de calcium ($\text{Ca}(\text{CN})_2$). C'est une poudre blanche ou grise suivant le degré de pureté, soluble dans l'eau. Il sert pour la destruction des insectes, des champignons ou des animaux nuisibles.
- 4) Cyanure de nickel ($\text{Ni}(\text{CN})_2$). Hydraté, il est en lamelles ou en poudre verdâtre; amorphe, il est en poudre jaune. On l'emploie en métallurgie ou en galvanoplastie.
- 5) Cyanures de cuivre.
 - a) Cyanure cuivreux (CuCN). Poudre blanche ou grisâtre, insoluble dans l'eau, employée aux mêmes usages que le cyanure cuivrique ou en médecine.
 - b) Cyanure cuivrique ($\text{Cu}(\text{CN})_2$). Poudre amorphe, insoluble dans l'eau, facilement décomposable, utilisée pour le cuivrage du fer ou en synthèse organique.
- 6) Cyanure de zinc ($\text{Zn}(\text{CN})_2$). Poudre blanche, insoluble dans l'eau, que l'on utilise en galvanoplastie.

Les cyanures de mercure relèvent du n° 2852 et les cyanures d'éléments non métalliques, tels que le cyanure de brome, relèvent du n° 2853.

B. Hexacyanoferrates (II) (ferrocyanures)

Les hexacyanoferrates (II) (ferrocyanures) sont les sels métalliques de l'hexacyanoferrate (II) d'hydrogène ($\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$) du n° 2811. Ils sont obtenus pratiquement à partir des résidus d'épuration des gaz de houille (crude ammoniac) traités par la chaux éteinte ou par action de l'hydrate ferreux sur les cyanures. Ils se décomposent à la chaleur.

Les principaux sont indiqués ci-après:

- 1) Hexacyanoferrate tétra-ammonique ($(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$). Se présente en cristaux solubles dans l'eau. Utilisé pour le bronzage en noir ou comme catalyseur dans la synthèse de l'ammoniaque.
- 2) Hexacyanoferrate tétrasodique ($\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$). Cristaux jaunes, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau, surtout à chaud. Il sert à préparer l'acide cyanhydrique, le bleu de Prusse, le thioindigo, etc., à cémenter l'acier, en photographie, en teinture (comme mordant ou pour colorer en bleu), dans l'impression (comme oxydant dans l'impression au noir d'aniline), comme fongicide.
- 3) Hexacyanoferrate tétrapotassique ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$). Cristaux jaunes, efflorescents, solubles dans l'eau, surtout à chaud. Ses usages sont les mêmes que ceux de l'hexacyanoferrate tétrasodique.
- 4) Hexacyanoferrate (II) de cuivre ($\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot x \text{H}_2\text{O}$). C'est une poudre brun violacé, insoluble dans l'eau, qui sert à préparer le brun de Florence ou brun Van Dyck pour la peinture artistique.
- 5) Hexacyanoferrates (II) doubles (de dilithium et de dipotassium, par exemple, $\text{Li}_2\text{K}_2(\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O})$).

Sont exclus de la présente position le bleu de Prusse (bleu de Berlin) et autres pigments à base d'hexacyanoferrates (n° 3206).

C. Hexacyanoferrates (III) (ferricyanures)

Les hexacyanoferrates (III) (ferricyanures) sont les sels de l'hexacyanoferrate (III) d'hydrogène ($\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) du n° 2811.

Les principaux sont indiqués ci-après:

- 1) Hexacyanoferrate trisodique ($\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Obtenu par l'action du chlore sur l'hexacyanoferrate (II), il est en cristaux grenats, déliquescents, solubles dans l'eau, toxiques; ses solutions aqueuses sont verdâtres et se décomposent à la lumière. Il est employé dans la teinture ou l'impression, en photographie, dans la cémentation de l'acier, en galvanoplastie ou comme oxydant en synthèse organique.
- 2) Hexacyanoferrate tripotassique ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$). Il se présente sous les mêmes aspects que l'hexacyanoferrate (III) de sodium, mais il est moins déliquescent. Ses usages sont les mêmes.

D. Autres composés

Entrent également dans cette position les pentacyanonitrosylferrates (II) et les pentacyanonitrosylferrates (III), les cyanocadmates, les cyanochromates, les cyanomanganates, les cyanocobaltates, les cyanoniccolates, les cyanocuprates, etc. de bases inorganiques.

On peut citer, par exemple, le pentacyanonitrosylferrate (III) de sodium (nitroprussiate de sodium ou nitroferrocyanure de sodium) ($\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), employé en chimie analytique.

Les cyanomercurates sont toutefois exclus (n° 2852).

2839. Silicates; silicates des métaux alcalins du commerce

Sont compris ici, sous réserve des exclusions rappelées dans l'introduction du présent Sous-Chapitre, les silicates, sels de métaux des divers acides siliciques, non isolés à l'état libre et dérivés du dioxyde de silicium du n° 2811.

- 1) Silicates de sodium. On les obtient en fondant du sable et du carbonate (ou du sulfate) de sodium. Leur composition est des plus variables (monosilicate, métasilicate, polysilicate, etc.) et ils sont plus ou moins hydratés ou solubles, selon le mode de préparation et le degré de pureté. Ils sont en poudre ou en cristaux incolores, en masses vitreuses (verre soluble) ou en solutions aqueuses plus ou moins visqueuses. Ils déflocculent les gangues et servent de régulateurs de flottation. On les emploie aussi comme matières de charge pour fabriquer les savons silicatés, comme agglutinants ou adhésifs pour la fabrication des cartons ou des agglomérés de houille, comme ignifugeants, pour la conservation des œufs, pour l'obtention de colles imputrescibles, comme durcissants pour la fabrication des ciments antiacides, des luts ou des pierres artificielles, pour la préparation de lessives, etc. Ils servent encore comme désincrustants ou pour le décapage des métaux (voir la Note explicative du n° 3824).
- 2) Silicates de potassium. Mêmes applications que les silicates de sodium.
- 3) Silicate de manganèse (MnSiO_3). Poudre orangée, insoluble dans l'eau, utilisée comme couleur céramique ou comme siccatif de peintures ou vernis.
- 4) Silicates de calcium précipités. Les silicates de calcium précipités, poudres blanches obtenues à partir de silicates de sodium et de potassium, sont utilisés dans la fabrication des pisés réfractaires ou des ciments dentaires.
- 5) Silicates de baryum. Ce sont des poudres blanches, servant à fabriquer la baryte ou les verres d'optique.

- 6) Silicates de plomb. Ils se présentent en poudre ou en masses vitreuses blanches et servent en céramique pour former des glaçures.
- 7) Autres silicates, y compris les silicates des métaux alcalins du commerce autres que ceux mentionnés ci-dessus. On peut citer le silicate de césium (poudre jaune, employée en céramique), le silicate de zinc (pour le revêtement des ampoules fluorescentes), le silicate d'aluminium (fabrication de la porcelaine ou de produits réfractaires).

Les silicates naturels sont exclus de cette position. Parmi ceux-ci, on peut citer:

- a) *La wollastonite (silicate de calcium), la rhodonite (silicate de manganèse), la phénacite (silicate de béryllium) et la titanite (silicate de titane), qui relèvent du n° 2530.*
- b) *Les minerais tels que les silicates de cuivre (chrysocolle, diopside), l'hydrosilicate de zinc (calamine, hémimorphite) et le silicate de zirconium (zircon), qui relèvent des n°s 2603, 2608 ou 2615.*
- c) *Les pierres gemmes du Chapitre 71.*

2840. Borates; peroxoborates (perborates)

A. Borates

Sont compris ici, sous réserve des exclusions rappelées dans l'introduction du présent Sous-Chapitre, les borates, sels de métaux dérivés des divers acides boriques, principalement de l'acide normal ou orthoborique (H_3BO_3) du n° 2810.

Relèvent de la présente position les borates obtenus par cristallisation ou par un procédé chimique, de même que les borates de sodium provenant de l'évaporation des eaux de certains lacs salés.

- 1) Borates de sodium. Le plus important est le tétraborate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) (tétraborate de disodium, borax raffiné). On l'obtient en cristallisant des solutions de borates naturels ou en traitant par le carbonate de sodium les borates naturels de calcium ou l'acide borique. Il peut être à l'état anhydre ou cristallisé (avec 5 ou 10 H_2O). Chauffé, puis refroidi, il donne une masse vitreuse (borax fondu ou raffiné, verre de borax, perle de borax). On l'emploie dans l'apprêt du linge (empois), du papier, pour la soudure des métaux (fondant pour brasures), comme fondant d'émaillerie, pour la fabrication de couleurs vitrifiables, de verres spéciaux (verre d'optique, verres pour lampes à incandescence), de colles, d'encaustiques, pour le raffinage de l'or, la préparation des borates ou des colorants d'antraquinone.

Il existe d'autres borates de sodium (métaborate, hydrogènodiborate) pour l'usage des laboratoires.

- 2) Borates d'ammonium. Il s'agit principalement du métaborate ($\text{NH}_4\text{BO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). Il se présente en cristaux incolores, très solubles dans l'eau, efflorescents. Il se décompose à la chaleur en donnant un vernis fusible d'anhydride borique, d'où son emploi comme ignifugeant. On l'utilise aussi comme fixateur dans des lotions capillaires, comme élément d'électrolyte pour les condensateurs électrolytiques ou pour le couchage du papier.
- 3) Borates de calcium précipités. Obtenus à partir des borates naturels traités par le chlorure de calcium, ils sont en poudre blanche. Ils sont utilisés dans les préparations destinées à retarder la progression du feu, dans les préparations antigel et pour les isolateurs en céramique. Ils peuvent être également utilisés comme antiseptique.
- 4) Borates de manganèse. Il s'agit principalement de tétraborate (MnB_4O_7), en poudre rosée, peu soluble. Il est employé comme siccatif de peintures ou de vernis.
- 5) Borate de nickel. Ce produit, qui se présente en cristaux vert pâle, sert de catalyseur.
- 6) Borate de cuivre. Le borate de cuivre est en cristaux bleus, très durs, insolubles dans l'eau. On l'emploie comme pigment (couleurs céramiques), comme antiseptique ou insecticide.

- 7) Borate de plomb. Le borate de plomb est en poudre grisâtre, insoluble dans l'eau. Il sert à préparer des siccatifs et est utilisé aussi en verrerie, comme colorant de la porcelaine ou en galvanoplastie.
- 8) Autres borates. Le borate de cadmium sert aux revêtements des tubes fluorescents. Le borate de cobalt est utilisé comme siccatif, le borate de zinc comme antiseptique, comme ignifugeant pour les textiles ou comme fondant pour la céramique, le borate de zirconium comme opacifiant.

Les borates naturels impurs de sodium (kernite, tinkal), qui servent à la préparation des borates artificiels repris ici, et les borates naturels de calcium (pandermite, pricéite), qui servent à la production de l'acide borique, sont repris au n° 2528.

B. Peroxoborates (perborates)

Les peroxoborates de métaux sont repris ici, sous réserve des exclusions rappelées dans l'introduction du présent Sous-Chapitre. Ces sels, plus oxygénés que les borates, cèdent plus facilement leur oxygène.

Ils consistent, en général, en produits complexes dont la formule correspond à divers acides tels que HBO_3 ou HBO_4 .

Les principaux peroxoborates sont indiqués ci-après.

- 1) Peroxoborate de sodium (perborax). Ce produit est obtenu par l'action du dioxyde de sodium sur une solution aqueuse d'acide borique ou encore en traitant par l'eau oxygénée une solution aqueuse de borate de sodium. Il se présente à l'état amorphe, en poudre blanche ou cristallisé (avec 1 ou 4 H_2O). Il sert à blanchir le linge, les textiles ou la paille, à conserver les peaux ou à fabriquer des lessives ménagères, des détergents ou des antiseptiques.
- 2) Peroxoborate de magnésium. Poudre blanche, insoluble dans l'eau, servant en médecine ou à la préparation des pâtes dentifrices.
- 3) Peroxoborate de potassium. Ses propriétés et ses usages sont les mêmes que ceux du peroxoborate de sodium.
- 4) Autres peroxoborates. Les peroxoborates d'ammonium, de calcium, de zinc, d'aluminium, qui se présentent sous la forme de poudres blanches, servent aux mêmes usages que le peroxoborate de magnésium.

2841. Sels des acides oxométalliques ou peroxométalliques

Cette position comprend les sels des acides oxométalliques ou peroxométalliques (correspondant à des oxydes de métaux constituant des anhydrides).

Les principales catégories de composés visés ici sont indiquées ci-après.

- 1) Aluminate. Dérivés des hydroxydes de l'alumine.
 - a) Aluminate de sodium. Résulte du traitement des bauxites par des lessives sodiques. On le présente en poudre blanche, soluble dans l'eau, ou en solutions aqueuses ou encore en pâte. Il sert de mordant de teinturerie (mordant alcalin), pour obtenir des laques, pour encoller le papier, charger le savon, durcir le plâtre, préparer les verres opaques, épurer les eaux industrielles, etc.
 - b) Aluminate de potassium. Préparé par dissolution de bauxite dans la potasse caustique, il est en masses blanches, microcristallines, hygroscopiques, solubles dans l'eau. Ses usages sont les mêmes que ceux de l'aluminate de sodium.
 - c) Aluminate de calcium. Obtenu par fusion au four électrique de bauxite et de chaux, il est en poudre blanche, insoluble dans l'eau. Il sert en teinturerie (mordant), pour l'épuration des eaux industrielles (échangeur d'ions), en papeterie

(encollage), pour la fabrication du verre, de savons, de ciments spéciaux, de produits à polir ou des autres aluminates.

- d) Aluminat de chrome. Obtenu en chauffant un mélange d'alumine, de fluorure de calcium et de dichromate d'ammonium, c'est une couleur céramique.
- e) Aluminat de cobalt. Préparé à partir d'aluminat de sodium et d'un sel de cobalt, il constitue, pur ou mélangé à l'alumine, le bleu de cobalt ou bleu Thénard. Il sert à préparer les bleus ceruleum (avec l'aluminat de zinc), les bleus d'azur, de smalt, de Saxe, de Sèvres, etc.
- f) Aluminat de zinc. Poudre blanche, utilisée comme l'aluminat de sodium.
- g) Aluminat de baryum. Préparé à partir de bauxite, de barytine et de charbon, il est en masses blanches ou brunes. Il sert à épurer les eaux industrielles ou comme désincrustant.
- h) Aluminat de plomb. Obtenu par chauffage d'un mélange de litharge et d'alumine. C'est un solide très peu fusible, utilisé comme pigment blanc solide et pour la fabrication de briques ou de revêtements réfractaires.

L'aluminat naturel de béryllium (chrysobéryl) relève soit du n° 2530, soit des nos 7103 ou 7105, selon le cas.

- 2) Chromates. Les chromates neutres ou acides (dichromates), les tri- et tétrachromates et les peroxochromates dérivent des divers acides chromiques, en particulier de l'acide normal (H_2CrO_4) ou de l'acide dichromique ou pyrochromique ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), non isolés.

Les principaux de ces sels, dont la plupart sont toxiques, sont indiqués ci-après.

- a) Chromate de zinc. En traitant un sel de zinc par un dichromate alcalin, on obtient un chromate hydraté ou basique de zinc, sous la forme d'une poudre insoluble dans l'eau. C'est un pigment qui, seul ou en mélange, constitue le jaune de zinc. Associé au bleu de Prusse, il forme le vert de zinc.
- b) Chromate de plomb. Le chromate neutre de plomb artificiel résulte de l'action de l'acétate de plomb sur le dichromate de sodium. C'est une poudre jaune, parfois orangée ou rouge, suivant le mode de précipitation. Seul ou en mélange, ce pigment constitue le jaune de chrome, très employé en émaillerie, en céramique, dans les peintures ou vernis, etc.

Le chromate basique, seul ou en mélange, constitue le rouge de chrome ou rouge d'Andrinople.

- c) Chromates de sodium. Le chromate de sodium ($\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) obtenu au cours de l'obtention du chrome par grillage de l'oxyde naturel de fer et de chrome (chromite, fer chromé) mélangé à du charbon et du carbonate de sodium, forme de gros cristaux jaunes, déliquescents, très solubles dans l'eau. Il sert en teinturerie (mordant), en tannerie, pour la fabrication des encres, de pigments ou des autres chromates ou dichromates. Mélangé au sulfure d'antimoine, il sert à préparer une poudre éclair pour la photographie.

Le dichromate de sodium ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), préparé à partir du chromate de sodium, est en cristaux rouges, déliquescents, solubles dans l'eau. La chaleur le transforme en dichromate anhydre, moins déliquescent; c'est le dichromate fondu ou coulé qui contient souvent un peu de sulfate de sodium.

On l'emploie en tannerie (tannage au chrome), en teinturerie (rongeant et oxydant) et dans l'industrie des colorants, en synthèse organique (comme oxydant), en photographie ou dans les arts graphiques, en huilerie (pour purifier ou décolorer les corps gras), en pyrotechnie, dans la préparation des piles au dichromate, dans les opérations de flottation, dans le raffinage des pétroles, dans la prépara-

tion des gélatines dichromatées (qui, sous l'influence de la lumière, deviennent insolubles dans l'eau chaude) ou comme antiseptique.

- d) Chromates de potassium. Le chromate de potassium (K_2CrO_4) (chromate jaune), préparé à partir de la chromite, se présente en cristaux jaunes, solubles dans l'eau, vénéneux.

Le dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) (chromate rouge), obtenu également à partir de la chromite, est en cristaux orangés solubles dans l'eau. Ce produit est très toxique; ses poussières et vapeurs rongent les cartilages et la cloison du nez; ses solutions infectent les égratignures.

Le chromate et le dichromate de potassium ont les mêmes usages que le chromate et le dichromate de sodium.

- e) Chromates d'ammonium. Le chromate d'ammonium ($(NH_4)_2CrO_4$), préparé en saturant par l'ammoniaque une solution d'anhydride chromique, est en cristaux jaunes, solubles dans l'eau. Il sert en photographie ou en teinturerie.

Le dichromate d'ammonium ($(NH_4)_2Cr_2O_7$), obtenu à partir de l'oxyde naturel de fer et de chrome (chromite, fer chromé), est en cristaux rouges, solubles dans l'eau. On l'emploie en photographie, en teinturerie (mordant) ou en tannerie, pour purifier les graisses ou les huiles, en synthèse organique, etc.

- f) Chromate de calcium ($CaCrO_4 \cdot 2 H_2O$). Ce sel, qui est préparé à partir du dichromate de sodium et de craie, devient anhydre et jaunit sous l'action de la chaleur. Seul ou en mélange, il constitue le jaune d'outremer.

- g) Chromate de manganèse. Le chromate neutre de manganèse ($MnCrO_4$), préparé à partir de l'oxyde manganéux et de l'anhydride chromique, est en cristaux brunâtres, solubles dans l'eau; c'est un mordant de teinturerie.

Le chromate basique en poudre brune est insoluble dans l'eau; on l'emploie comme couleur pour l'aquarelle.

- h) Chromates de fer. Le chromate ferrique ($Fe_2(CrO_4)_3$), préparé à l'aide de solutions de chlorure ferrique et de chromate de potassium, est une poudre jaune, insoluble dans l'eau.

Il existe aussi un chromate basique de fer qui, seul ou en mélange, sert en peinture sous le nom de jaune sidérin; associé au bleu de Prusse, il donne des verts imitant le vert de zinc. Il sert aussi en métallurgie.

- i) Chromate de strontium ($SrCrO_4$). Produit analogue au chromate de calcium, qui, seul ou en mélange, constitue le jaune de strontium, employé en peinture d'art.

- k) Chromate de baryum ($BaCrO_4$). Obtenu par précipitation des solutions de chlorure de baryum et de chromate de sodium, il se présente en poudre jaune vif, insoluble dans l'eau. Il est vénéneux. Seul ou en mélange, il constitue le jaune de baryte (appelé parfois jaune d'outremer, comme les produits similaires à base de chromate de calcium) que l'on utilise en peinture artistique, en émaillerie, en verrerie. On l'emploie aussi pour la fabrication des allumettes ou comme rongeur en teinturerie.

Sont exclus de cette position:

- a) *Le chromate naturel de plomb (crocoïte) (n° 2530).*
 b) *Les pigments à base de chromates (n° 3206).*

3) Manganates, permanganates. Ces sels correspondent respectivement aux acides manganique (H_2MnO_4) (non isolé) et permanganique (HMnO_4) (existant seulement en solutions aqueuses).

a) Manganates. Le manganate de sodium (Na_2MnO_4), préparé par fusion d'un mélange de dioxyde naturel de manganèse du n° 2602 (pyrolusite) et de l'hydroxyde de sodium, est en cristaux verts, solubles dans l'eau froide, décomposés par l'eau chaude; il sert dans la métallurgie de l'or.

Le manganate de potassium (K_2MnO_4), en petits cristaux noir verdâtre, sert à préparer le permanganate.

Le manganate de baryum (BaMnO_4), obtenu en chauffant le bioxyde de manganèse mélangé de nitrate de baryum, est en poudre vert émeraude; mélangé au sulfate de baryum, il constitue le bleu de manganèse, utilisé en peinture d'art.

b) Permanganates. Le permanganate de sodium ($\text{NaMnO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$), préparé à l'aide du manganate, est en cristaux noir rougeâtre, déliquescents, solubles dans l'eau. Il est employé comme désinfectant, en synthèse organique ou pour le blanchiment de la laine.

Le permanganate de potassium (KMnO_4), préparé à partir du manganate ou en oxydant un mélange de dioxyde de manganèse et de potasse caustique, est en cristaux violets, à reflets métalliques, solubles dans l'eau, colorant la peau, ou en solutions aqueuses d'un rouge violacé, ou encore en comprimés. C'est un oxydant très énergique, employé en chimie comme réactif, en synthèse organique (fabrication de la saccharine), en métallurgie (affinage du nickel), pour le blanchiment des corps gras, des résines, des fils ou tissus de soie ou de la paille, pour l'épuration de l'eau, comme antiseptique, comme colorant (de la laine, du bois, préparation de teintures capillaires), comme absorbant dans les masques à gaz ou en thérapeutique.

Le permanganate de calcium ($\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), préparé par électrolyse de solutions de manganates alcalins et de chlorure de chaux, forme des cristaux violet foncé, solubles dans l'eau. C'est un oxydant et un désinfectant, employé en teinture, en synthèse organique, pour l'épuration des eaux, pour blanchir les pâtes à papier.

4) Molybdates. Les molybdates, paramolybdates et polymolybdates (di-, tri-, tétra-) dérivent de l'acide molybdique normal (H_2MoO_4) ou des autres acides molybdiques. Ils présentent quelque analogie avec les chromates.

Les principaux de ces sels sont indiqués ci-après:

a) Molybdate d'ammonium. Obtenu dans la métallurgie du molybdène, il est en cristaux hydratés, légèrement teintés de vert ou de jaune et se décompose à la chaleur. Il sert de réactif chimique et est employé à la préparation de pigments, d'ignifugeants, en verrerie, etc.

b) Molybdate de sodium. Il se présente sous la forme de cristaux hydratés, luisants, solubles dans l'eau. On l'emploie comme réactif, pour la fabrication de pigments et en médecine.

c) Molybdate de calcium. Poudre blanche, insoluble dans l'eau, utilisée en métallurgie.

d) Molybdate de plomb. Le molybdate de plomb artificiel copécipité avec le chromate de plomb donne le rouge de molybdène.

Le molybdate naturel de plomb (wulfénite) relève du n° 2613.

- 5) Tungstates (wolframates). Les tungstates, paratungstates et pertungstates dérivent de l'acide tungstique normal (H_2WO_4) et des autres acides tungstiques.

On indique ci-après les principaux de ces sels:

- a) Tungstate d'ammonium. Obtenu en dissolvant l'acide tungstique dans l'ammoniaque, c'est une poudre cristalline blanche, hydratée, soluble dans l'eau, servant à ignifuger les tissus ou à préparer d'autres tungstates.
- b) Tungstate de sodium. Obtenu dans la métallurgie du tungstène à partir de la wolframite du n° 2611 et du carbonate de sodium, il est en lamelles ou en cristaux blancs hydratés, à reflets nacrés, solubles dans l'eau. Il a les mêmes usages que le tungstate d'ammonium; il sert, en outre, de mordant pour l'impression des textiles et est utilisé pour la préparation de couleurs, de laques, de catalyseurs ou en chimie organique.
- c) Tungstate de calcium. En écailles blanches, brillantes, insolubles dans l'eau, il sert à la préparation des écrans de radioscopie ou des tubes fluorescents.
- d) Tungstate de baryum. Poudre blanche, utilisée en peinture d'art, seule ou en mélange, sous le nom de blanc de tungstène.
- e) Autres tungstates. On peut citer encore les tungstates de potassium (pour ignifuger les tissus), de magnésium (pour écrans radioscopiques), de chrome (pigment vert), de plomb (pigment blanc).

Sont exclus de la présente position:

- a) *Le tungstate de calcium natif (scheelite), un minerai de tungstène (n° 2611).*
- b) *Les tungstates naturels de manganèse (hubnérite) ou de fer (ferbérîte) (n° 2611).*
- c) *Les tungstates - ceux de calcium ou de magnésium, en particulier - rendus luminescents à la suite de traitements appropriés leur ayant donné une structure cristalline particulière, qui entrent dans les luminophores inorganiques du n° 3206.*

- 6) Titanates. Les titanates (ortho-, méta- et peroxotitanates, neutres ou acides) dérivent des divers acides titaniques, hydroxydes du dioxyde de titane (TiO_2).

Les titanates de baryum ou de plomb sont des poudres blanches, utilisées comme pigments.

Le titanate naturel de fer (ilménite) relève du n° 2614. Les fluorotitanates inorganiques sont classés au n° 2826.

- 7) Vanadates. Les vanadates (ortho-, méta-, pyro-, hypo-, neutres ou acides) dérivent des divers acides vanadiques issus du pentaoxyde de vanadium (V_2O_5) ou d'autres oxydes de vanadium.

- a) Vanadate d'ammonium (métavanadate) (NH_4VO_3). Poudre cristalline, d'un blanc jaunâtre, peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude avec laquelle elle forme une solution jaune. On l'emploie comme catalyseur ou comme mordant dans la teinture ou l'impression textile, comme siccatif dans les peintures et vernis, comme colorant en céramique, pour la préparation d'encre à écrire ou à imprimer, etc.
- b) Vanadates de sodium (ortho- et méta-). Poudres blanches, cristallines hydratées, solubles dans l'eau. Utilisées dans la teinture ou l'impression en noir d'aniline.

- 8) Ferrates et ferrites. Les ferrates et les ferrites dérivent respectivement de l'hydroxyde ferrique ($Fe(OH)_3$) et de l'hydroxyde ferreux ($Fe(OH)_2$). Le ferrate de potassium est une poudre noire, qui se dissout dans l'eau en donnant un liquide rouge.

On désigne à tort sous le nom de ferrates de simples mélanges d'oxydes de fer et d'autres oxydes de métaux constituant des couleurs céramiques et relevant du n° 3207.

La ferrite ferreuse n'est autre chose que l'oxyde magnétique de fer Fe_3O_4 , classé au n° 2601. Les battitures de fer (oxydes de battitures) relèvent du n° 2619.

- 9) Zincates. Composés dérivant de l'hydroxyde de zinc amphotère ($Zn(OH)_2$).
- Zincate de sodium. Obtenu par l'action du carbonate de soude sur l'oxyde de zinc ou par l'action de la soude caustique sur le zinc, il sert à la préparation du sulfure de zinc employé en peinture.
 - Zincate de fer. Il est employé comme couleur céramique.
 - Zincate de cobalt, pur ou en mélange avec l'oxyde de cobalt ou d'autres sels, il constitue le vert de cobalt ou vert de Rinmann.
 - Zincate de baryum. Préparé en précipitant une solution aqueuse de baryte par une solution ammoniacale de sulfate de zinc, c'est une poudre blanche, soluble dans l'eau, qui sert à fabriquer le sulfure de zinc et que l'on emploie en peinture.
- 10) Stannates. Les stannates (ortho- et méta-) dérivent des acides stanniques.
- Stannate de sodium ($Na_2SnO_3 \cdot 3 H_2O$). Obtenu en fondant un mélange d'étain, de soude caustique, de chlorure et de nitrate de sodium, il est en masses dures ou en morceaux irréguliers, solubles dans l'eau, blancs ou colorés, selon la proportion d'impuretés (produits sodiques ou ferreux). Il sert dans la teinturerie ou l'impression des textiles (mordant), en verrerie ou en céramique; on l'emploie aussi pour séparer le plomb de l'arsenic, dans la charge à l'étain des soies ou en synthèse organique.
 - Stannate d'aluminium. Préparé par chauffage d'un mélange de sulfate d'étain et de sulfate d'aluminium, il est en poudre blanche; il sert d'opacifiant en émaillerie ou en céramique.
 - Stannate de chrome. C'est le constituant principal des roses pour céramiques ou peintures d'art dits *pink colours*. Il sert aussi pour la charge des soies à l'étain.
 - Stannate de cobalt. Seul ou en mélange, il constitue le bleu céleste, employé en peinture.
 - Stannate de cuivre. Seul ou en mélange, il constitue le vert d'étain.
- 11) Antimonates. Ce sont les sels des divers acides correspondant à l'oxyde antimonique (Sb_2O_5); ils présentent quelque analogie avec les arsénates.
- Métaantimonate de sodium (leuconine). Préparé à partir de la soude caustique et du pentaoxyde d'antimoine, il est en poudre cristalline blanche, peu soluble dans l'eau. C'est un opacifiant d'émaillerie ou de verrerie; il sert à préparer le sulfoantimonate de sodium (sel de Schlippe) du n° 2842.
 - Antimonates de potassium. Il s'agit surtout de l'antimonate acide, préparé en calcinant le métal mélangé de salpêtre; c'est une poudre blanche cristalline, que l'on utilise comme purgatif en médecine ou comme colorant céramique.
 - Antimonate de plomb. Obtenu par fusion du pentaoxyde d'antimoine avec du minium, il est en poudre jaune, insoluble dans l'eau. Seul ou en mélange avec l'oxychlorure de plomb, il constitue le jaune de Naples (jaune d'antimoine), pigment pour la céramique, la verrerie ou la peinture artistique.

Les antimoniures relèvent du n° 2853.

- 12) Plombates. Ce sont les dérivés du dioxyde de plomb (PbO_2), amphotère.

Le plombate de sodium est utilisé comme colorant. Les plombates de calcium (jaune), de strontium (marron) ou de baryum (noir) servent à la préparation des allumettes ou à la coloration des feux d'artifice.

- 13) Autres sels des acides oxométalliques ou peroxométalliques. Parmi les autres sels repris sous cette position, on peut citer:
- Les tantalates et niobates.
 - Les germanates.
 - Les rhénates et perrhénates.
 - Les zirconates.
 - Les bismuthates.

En sont toutefois exclus:

- Les composés de métaux précieux (n° 2843).
- Les composés d'éléments chimiques radioactifs (ou d'isotopes radioactifs) (n° 2844).
- Les composés de scandium, d'yttrium ou de métaux des terres rares (n° 2846).
- Les composés de mercure (n° 2852).

Les sels complexes de fluor, tels que les fluorotitanates, relèvent du n° 2826.

2842. Autres sels des acides ou peroxyacides inorganiques (y compris les aluminosilicates de constitution chimique définie ou non), autres que les azotures

On range dans cette position, sous réserve des exclusions rappelées en tête du présent Sous-Chapitre, les produits indiqués ci-après.

I. Sels des acides inorganiques d'éléments non métalliques ou peroxyacides non repris ailleurs

Ce sont en particulier:

- Les fulminates, cyanates, isocyanates et thiocyanates, sels métalliques de l'acide cyanique, non isolé ($\text{HO-C}\equiv\text{N}$) ou de l'acide isocyanique (HN=C=O) ou de l'acide fulminique ($\text{H-C}\equiv\text{N}^+\text{-O}^-$) isomères de l'acide cyanique. Cette position comprend aussi les thiocyanates, sels de l'acide thiocyanique ($\text{HS-C}\equiv\text{N}$).
 - Fulminates. Les fulminates sont des composés de constitution mal connue, très instables, détonant sous faible choc ou sous l'action de la chaleur, à l'étincelle, par exemple. Ils constituent des explosifs d'amorçage employés dans la confection d'amorces ou de détonateurs.
 - Cyanates. Les cyanates d'ammonium, de sodium ou de potassium servent à la fabrication de divers composés organiques. Il existe aussi des cyanates alcalino-terreux.
 - Thiocyanates. Les thiocyanates (sulfocyanates, sulfocyanures) sont les sels métalliques de l'acide thiocyanique (non isolé) ($\text{HS-C}\equiv\text{N}$). Les principaux sont indiqués ci-après :
 - Thiocyanate d'ammonium (NH_4SCN). Il se présente en cristaux incolores, déliquescents, très solubles dans l'eau, rougissant à l'air ou à la lumière, décomposables par la chaleur. Il sert en galvanoplastie, en photographie, dans la teinture et l'impression (notamment pour empêcher la détérioration des tissus de soie chargés), dans la préparation de mélanges réfrigérants, de cyanures ou d'hexacyanoferrates (II), de la thiourée, de la guanidine, de matières plastiques, d'adhésifs, d'herbicides, etc.
 - Thiocyanate de sodium (NaSCN). Il se présente sous le même aspect que le thiocyanate d'ammonium ou en poudre. Ce sel, vénéneux, sert en photographie, dans la teinture ou l'impression (mordant), en médecine, comme réactif de laboratoire, en galvanoplastie, pour la préparation de l'essence artificielle de moutarde, dans l'industrie du caoutchouc, etc.
 - Thiocyanate de potassium (KSCN). Il possède les mêmes caractéristiques que le thiocyanate de sodium. On l'utilise dans l'industrie textile, en photo-

graphie, pour la préparation des thiocyanates, de la thiourée, de l'essence artificielle de moutarde, de colorants ou d'autres composés organiques de synthèse, de mélanges réfrigérants, de parasitocides, etc.

- d) Thiocyanate de calcium ($\text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Il se présente en cristaux incolores, déliquescents, solubles dans l'eau. Il sert de mordant dans la teinture ou l'impression, de solvant pour la cellulose; on l'emploie aussi dans le mercerisage du coton, en médecine, comme succédané de l'iodure de potassium (contre l'artériosclérose), pour la préparation des autres thiocyanates ou des hexacyanoferrates (II) ou dans la fabrication du parchemin.

- e) Thiocyanates de cuivre.

Le thiocyanate cuivreux (CuSCN), est en poudre ou en pâte blanchâtre, grisâtre ou jaunâtre, insoluble dans l'eau. Il sert de mordant dans l'impression textile et est utilisé aussi dans les peintures sous-marines ou en synthèse organique.

Le thiocyanate cuivrique ($\text{Cu}(\text{SCN})_2$), en poudre noire, insoluble dans l'eau, se transformant facilement en thiocyanate cuivreux, est employé dans la fabrication des amorces détonantes ou des allumettes.

Le fulminate de mercure et le thiocyanate mercurique relèvent du n° 2852.

B) Les arsénites et les arsénates.

Ce sont les sels de métaux des acides de l'arsenic, à savoir les arsénites, sels des acides arsénieux et les arsénates, sels des acides arséniques du n° 2811. Ce sont des poisons violents. Il s'agit notamment des produits suivants:

- 1) Arsénite de sodium (NaAsO_2). Préparé par fusion de carbonate de sodium et de l'anhydride arsénieux, il est en poudre ou en plaques, blanches ou grisâtres, solubles dans l'eau. On l'emploie en viticulture (insecticide), pour la conservation des peaux, en médecine, pour la fabrication de savons ou produits antiseptiques, etc.
- 2) Arsénite de calcium (CaHAsO_3). Poudre blanche, insoluble dans l'eau. Insecticide.
- 3) Arsénite de cuivre (CuHAsO_3). Obtenu à partir de l'arsénite de sodium et du sulfate de cuivre, c'est une poudre verte, insoluble dans l'eau, employée comme insecticide et comme colorant, sous le nom de vert de Scheele. Il sert à préparer certains des verts du n° 3206 (voir la Note explicative de cette position).
- 4) Arsénite de zinc ($\text{Zn}(\text{AsO}_2)_2$). Même aspect et même usage que l'arsénite de calcium.
- 5) Arsénite de plomb ($\text{Pb}(\text{AsO}_2)_2$). Poudre blanche, très peu soluble dans l'eau, employée en viticulture (insecticide).
- 6) Arsénates de sodium (ortho-, méta- et pyroarsénate). Ces arsénates, dont les plus importants sont les orthoarsénates disodique (Na_2HAsO_4) (avec 7 ou 12 H_2O suivant la température de cristallisation) et trisodique (anhydre ou avec 12 H_2O), sont préparés à partir d'acide arsénieux et de nitrate de sodium. Ils se présentent en cristaux incolores ou en poudre verdâtre. Ils servent à préparer certains médicaments (liqueur de Pearson), des antiseptiques, des insecticides, d'autres arsénates; on les emploie aussi dans l'impression textile.
- 7) Arsénates de potassium. Les orthoarsénates mono- et dipotassiques, préparés de la même manière que les arsénates de sodium, sont en cristaux incolores, solubles dans l'eau. On les emploie comme antiseptiques ou insecticides, pour la conservation des peaux à tanner ou des fourrures, dans l'impression textile, etc.
- 8) Arsénates de calcium. L'orthoarsénate tricalcique ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$), contenant souvent des arsénates bi- et tétracalciques à l'état d'impuretés, est obtenu par l'ac-

tion du chlorure de calcium sur l'arsénate de sodium. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, employée notamment en agriculture comme insecticide.

- 9) Arsénates de cuivre. L'orthoarsénate tricuprique ($\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$), obtenu à partir de l'orthoarsénate de sodium et du sulfate (ou du chlorure) de cuivre, est une poudre verte, insoluble dans l'eau, employée comme parasiticide en viticulture (verdet) ou pour la préparation de couleurs, de peintures sous-marines, etc.
- 10) Arsénates de plomb. L'orthoarsénate triplombique ($\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$) et l'orthoarsénate acide, très peu solubles dans l'eau, sont en poudres, pâtes ou émulsions blanches et servent notamment à la préparation de produits insecticides.
- 11) Autres arsénates. On peut citer les arsénates d'aluminium (insecticide) ou de cobalt (poudre rose, employée en céramique).

Sont exclus de la présente position:

- a) *Les arsénates naturels de nickel (annabergite, etc.) (n° 2530).*
- b) *Les arséniures (n° 2853).*
- c) *Les acétoarsénites (Chapitre 29).*

C) Les sels des acides du sélénium: séléniures, sélérites, sélémates. Parmi les autres sels repris sous cette position, on peut citer:

- 1) Le séléniure de cadmium est utilisé dans la fabrication des verres protecteurs contre l'éblouissement et pour la préparation de couleurs.
- 2) Le sélénite de sodium sert à masquer la coloration verdâtre du verre ou à le colorer en rouge.
- 3) Le sélémate d'ammonium et le sélémate de sodium sont utilisés comme insecticides; le deuxième de ces sels est aussi employé en médecine.
- 4) Le sélémate de potassium sert en photographie.

Le zorgite, séléniure double naturel de plomb et de cuivre, relève du n° 2530.

D) Les sels des acides du tellure: tellurures, tellurites, tellurates. Parmi les autres sels repris sous cette position, on peut citer:

- 1) Le tellure de bismuth est un semi-conducteur pour thermopiles.
- 2) Les tellurates de sodium ou de potassium servent en médecine.

II. Sels doubles ou complexes

Sont repris ici les sels doubles ou complexes à l'exception de ceux qui sont dénommés dans d'autres positions.

Les principaux sels doubles ou complexes classés ici sont:

A. Chlorures doubles ou complexes (chlorosels).

- 1) Chlorure d'ammonium et:
 - a) De magnésium. En cristaux déliquescents, utilisé en soudure.
 - b) De fer (chlorure ferreux ammoniacal et chlorure ferrique ammoniacal). En masses ou en cristaux hygroscopiques. Il est utilisé pour la métallisation ou en pharmacie.
 - c) De nickel. Poudre jaune ou à l'état hydraté, cristaux verts. Ce produit est utilisé comme mordant ou en galvanisation.
 - d) De cuivre (chlorure cuivrique ammoniacal). En cristaux bleus ou verdâtres, solubles dans l'eau. Utilisé comme colorant ou en pyrotechnie.

- e) De zinc (chlorure de zinc ammoniacal). Poudre cristalline blanche, soluble dans l'eau. Il est utilisé en soudure (sel à souder), dans les piles sèches, en galvanoplastie.
- f) D'étain. En particulier le chlorure ammoniacostannique ou chlorostannate d'ammonium, en cristaux blancs ou rosés ou en solutions dans l'eau. Appelé parfois pink salt, ce composé est utilisé en teinturerie ou pour la charge des soies.
- 2) Chlorure de sodium et d'aluminium. Poudre cristalline blanche, hygroscopique. Utilisé en tannerie.
- 3) Chlorure de calcium et de magnésium. Cristaux blancs déliquescents. Ce composé est utilisé dans les industries du papier, des textiles, de la féculerie ou des couleurs.
- 4) Chlorosels. Les principaux chlorosels sont les chlorobromures, les chloriodures, les chloriodates, les chlorophosphates, les chlorochromates, les chlorovanadates.
- Le chlorochromate de potassium (sel de Péligot), en cristaux rouges décomposés par l'eau, est un oxydant utilisé en synthèse organique.
- La pyromorphite (le chlorophosphate naturel de plomb) et la vanadinite (le chlorovanadate naturel de plomb) relèvent respectivement des n^{os} 2607 et 2615.*
- B. Iodures doubles ou complexes (iodosels).
- 1) Iodure double de sodium et de bismuth. En cristaux rouges, décomposés par l'eau. Sert en médecine.
- 2) Iodure double de potassium et de cadmium. Poudre blanche déliquescente, jaunissant à l'air. Sert en médecine.
- C. Sels doubles ou complexes contenant du soufre (thiosels).
- 1) Sulfate d'ammonium et:
- a) De fer (sulfate ferroso-ammoniacal, sel de Mohr) ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). En cristaux vert clair, solubles dans l'eau. Il sert en métallurgie ou en médecine.
- b) De cobalt ($\text{CoSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). En cristaux rouges, solubles dans l'eau. Ce composé sert au cobaltage ou en céramique.
- c) De nickel ($\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). En cristaux verts, décomposés par la chaleur, très solubles dans l'eau. Il sert principalement au nickelage.
- d) De cuivre. En poudre cristalline bleue, soluble dans l'eau, s'effleurissant à l'air. Il est employé comme parasiticide, dans l'impression ou le traitement des textiles, dans la préparation de l'arsénate de cuivre, etc.
- 2) Sulfate de sodium et de zirconium. Solide blanc, utilisé dans la métallurgie du zinc.
- 3) Thiosels et autres sels doubles ou complexes contenant du soufre: thioséléniures et séléniosulfates, thiotellurates, thioarsénates, thioarsénites et arséniosulfures, thiocarbonates, germanosulfures, thioantimonates, thiomolybdates, thioannates, reineckates.
- Ce groupe comprend:
- a) Le trithiocarbonate de potassium. En cristaux jaunes, solubles dans l'eau, sert en agriculture (antiphylloxérique) ou en chimie analytique.
- b) Les thiomolybdates alcalins. Servent d'accélérateurs dans les bains de phosphatation des métaux.

- c) Le tétrathiocyanodiamminochromate d'ammonium ou tetrakis (thiocyanato) diamminochromate d'ammonium (reineckate d'ammonium ou sel de Reinecke) $(\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O})$. En poudre cristalline ou en cristaux rouge foncé, est un réactif de laboratoire.
- d) L'héxakis (thiocyanato) ferrate (II) de potassium et l'héxakis (thiocyanato) ferrate (III) de potassium.

L'arséniosulfure naturel de cobalt (cobaltine) et le germanosulfure naturel de cuivre (germanite) relèvent des n^{os} 2605 et 2617 respectivement.

- D. Sels doubles ou complexes du sélénium (sélénocarbonates et sélénocyanate, etc.).
- E. Sels doubles ou complexes du tellure (tellurocarbonates, tellurocyanates, etc.).
- F. Cobaltinitrites (nitrocobaltates).

Le cobaltinitrite de potassium (hexanitrocobaltate (III) de potassium, nitrite double de potassium et de cobalt, sel de Fischer $(\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6)$, en poudre microcristalline assez soluble dans l'eau, est un pigment qui, seul ou en mélange, est appelé jaune de cobalt.

- G. Nitrates doubles ou complexes (nitrates de tétra- et d'hexaamminonickel, etc.).

Nitrates de nickel ammoniacaux, en cristaux bleus ou verts, solubles dans l'eau. On les utilise comme oxydants ou pour la préparation du nickel pur catalyseur.

- H. Phosphates doubles ou complexes (phosphosels).

- 1) Orthophosphate double d'ammonium et de sodium $(\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O})$ (sel de phosphore). En cristaux incolores, efflorescents, solubles dans l'eau. On l'emploie comme fondant pour dissoudre les oxydes de métaux.
- 2) Orthophosphate de magnésium ammoniacal. Poudre blanche, très peu soluble dans l'eau. Il sert à ignifuger les textiles et est utilisé aussi en médecine.
- 3) Sels complexes: molybdophosphates, silicophosphates, tungstophosphates, stannophosphates, notamment.

Ce groupe comprend:

- a) Les molybdophosphates. Utilisés dans les recherches microscopiques.
- b) Les silicophosphates et les stannophosphates. Utilisés pour la charge des soies.

- I. Borotungstates.

Le borotungstate de cadmium, en cristaux jaunes ou en solutions aqueuses, sert à la préparation de liqueurs de densité en minéralogie.

- K. Cyanates doubles ou complexes.

- L. Silicates doubles ou complexes.

Sont compris dans ce groupe les aluminosilicates, qu'il s'agisse ou non de composés de constitution chimique définie présentés isolément. Les aluminosilicates sont utilisés en verrerie et comme isolants, échangeurs d'ions, catalyseurs, tamis moléculaires, etc.

Sont compris dans cette catégorie les zéolites synthétiques de formule générique $\text{M}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y \text{SiO}_2 \cdot w \text{H}_2\text{O}$, où M est un cation de valence n (sodium, potassium, ma-

gnésium ou calcium, d'ordinaire), y un nombre égal ou supérieur à 2 et w le nombre de molécules d'eau.

Les aluminosilicates contenant des liants (les zéolites contenant de l'argile à base de silice, par exemple) sont, toutefois, exclus (n° 3824). Les dimensions des particules (d'ordinaire supérieures à 5 microns) permettent généralement d'identifier les zéolites contenant des liants.

M. Sels doubles ou complexes d'oxydes de métaux.

Il s'agit ici de sels tels que le chromate double de potassium et de calcium.

Sont exclus de la présente position:

- a) *Les sels complexes de fluor du n° 2826.*
- b) *Les aluns du n° 2833.*
- c) *Les cyanures complexes du n° 2837.*
- d) *Les sels de l'azoture d'hydrogène (azoture) (n° 2850).*
- e) *Le chlorure d'ammonium et de mercure (chlorure mercurique ammoniacal ou chloro-mercurate d'ammonium) et l'iodure double de cuivre et de mercure (n° 2852).*
- f) *Le sulfate double de magnésium et de potassium, même pur (Chapitre 31).*

SOUS-CHAPITRE VI

Divers

2843. Métaux précieux à l'état colloïdal; composés inorganiques ou organiques de métaux précieux, de constitution chimique définie ou non; amalgames de métaux précieux

A. Métaux précieux à l'état colloïdal

Il s'agit ici, pour autant qu'ils soient présentés en suspension colloïdale, des métaux précieux énumérés au Chapitre 71: argent, or, platine, iridium, osmium, palladium, rhodium et ruthénium.

Ces métaux précieux sont obtenus dans cet état, soit par dispersion ou pulvérisation électrique, soit par réduction d'un de leurs sels inorganiques.

L'argent colloïdal se présente en petits grains ou lamelles d'un gris bleuté, brunâtre ou verdâtre, à l'état métallique. Il est utilisé en médecine comme antiseptique.

L'or colloïdal peut être rouge, violet, bleu ou vert; il sert aux mêmes usages.

Le platine colloïdal est en petites particules grises; il jouit de remarquables propriétés catalytiques.

Ces métaux colloïdaux, l'or en particulier, peuvent être présentés en solutions colloïdales, additionnées de colloïdes protecteurs, tels que gélatine, caséine, colle de poisson, dont la présence n'est pas de nature à les exclure de la présente position.

B. Composés inorganiques ou organiques de métaux précieux de constitution chimique définie ou non

Il s'agit ici:

- I) Des oxydes, peroxydes et hydroxydes de métaux précieux, analogues aux composés du Sous-Chapitre IV.
- II) Des sels inorganiques de métaux précieux, analogues aux composés du Sous-Chapitre V.

- III) Des phosphures, carbures, hydrures, nitrures, siliciures et borures, analogues aux composés des n^{os} 2849, 2850 et 2853 (tels que le phosphure de platine, l'hydruire de palladium, le nitrure d'argent, le siliciure de platine).
- IV) Des composés organiques de métaux précieux, analogues aux composés du Chapitre 29.

Les composés renfermant à la fois des métaux précieux et d'autres métaux, par exemple, les sels doubles d'un métal quelconque et d'un métal précieux, les esters complexes contenant des métaux précieux, relèvent de la présente position.

On indique, ci-après, pour chacun des métaux précieux, les composés les plus usuels:

1) Composés de l'argent.

- a) Oxydes d'argent. L'oxyde de diargent (Ag_2O) est une poudre brun-noir légèrement soluble dans l'eau, noircissant à la lumière.

L'oxyde d'argent (AgO) est une poudre gris-noir.

Les oxydes d'argent sont notamment utilisés dans la fabrication des piles.

- b) Halogénures d'argent. Le chlorure d'argent (AgCl), produit blanc, en masse ou en poudre dense, insoluble dans l'eau, altérable à la lumière, est transporté dans des vases opaques très colorés. Il est utilisé en photographie, en céramique, en médecine ou pour l'argenture.

Les chlorures et iodures naturels d'argent (cérargyrites, argent corné) relèvent du n^o 2616.

Le bromure d'argent (jaunâtre), l'iodure d'argent (jaune), le fluorure d'argent servent aux mêmes usages que le chlorure.

- c) Sulfure d'argent. Le sulfure d'argent (Ag_2S) visé ici est une poudre lourde, gris-noir, insoluble dans l'eau. On l'utilise en verrerie.

Le sulfure naturel d'argent (argyrose, acanhite ou argentite), le sulfure double naturel d'argent et d'antimoine (pyrargyrite, stéphanite, polybasite) et le sulfure naturel d'argent et d'arsenic (proustite) relèvent du n^o 2616.

- d) Le nitrate d'argent (AgNO_3), en cristaux blancs, solubles dans l'eau, toxique, corrodant la peau, est utilisé pour l'argenture du verre (miroirs) ou des métaux, pour teindre la soie ou la corne, en photographie, pour fabriquer l'encre à marquer le linge, comme antiseptique ou parasiticide. On l'appelle parfois pierre infernale. Sous le même nom, on désigne ce produit fondu avec une faible quantité de nitrate de sodium ou de potassium ou parfois avec un peu de chlorure d'argent, cautérisant, qui relève du Chapitre 30.

- e) Autres sels et composés inorganiques.

Le sulfate d'argent (Ag_2SO_4), est un sel cristallisant à l'état anhydre.

Le phosphate d'argent (Ag_3PO_4), en cristaux jaunes, peu solubles dans l'eau, est utilisé en médecine, photographie ou optique.

Le cyanure d'argent (AgCN), en poudre blanche, altérable à la lumière, insoluble dans l'eau, est utilisé en médecine ou pour l'argenture. Le thiocyanate d'argent (AgSCN), de même aspect, sert de renforçateur en photographie.

Le cyanure complexe d'argent et de potassium ($\text{KAg}(\text{CN})_2$) ou d'argent et de sodium ($\text{NaAg}(\text{CN})_2$) sont des sels solubles blancs, utilisés en galvanoplastie.

Le fulminate d'argent est en cristaux blancs, détonant au moindre choc, dangereux à manipuler. Il sert à la fabrication d'amorces.

Le dichromate d'argent ($\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), poudre cristalline rouge rubis, peu soluble dans l'eau, sert en peinture artistique pour les miniatures (rouge d'argent, rouge pourpre).

Le permanganate d'argent, poudre cristalline, violet foncé, soluble dans l'eau, est utilisé dans les masques à gaz.

L'azoture d'argent est un produit explosif.

- f) Composés organiques. On peut citer:
1. Le lactate d'argent (poudre blanche) et le citrate d'argent (poudre jaunâtre), qui servent en photographie et comme antiseptiques.
 2. L'oxalate d'argent, qui se décompose à la chaleur avec explosion.
 3. Les acétate, benzoate, butyrate, cinnamate, picrate, salicylate, tartrate et valérate d'argent.
 4. Les protéinates, nucléates, nucléinates, albuminates, peptonates, vitellinates et tannates d'argent.

2) Composés de l'or.

- a) Oxydes. L'oxyde aureux (Au_2O) est une poudre insoluble, de couleur violet foncé. A l'oxyde aurique (anhydride aurique) (Au_2O_3), poudre brune, correspond l'hydroxyde aurique ($\text{Au}(\text{OH})_3$), produit noir, décomposable à la lumière, d'où dérivent les aurates alcalins.
- b) Halogénures. Le chlorure d'or (chlorure aureux) (AuCl) est une poudre cristalline jaunâtre ou rougeâtre. Le trichlorure d'or (chlorure aurique, chlorure brun) (AuCl_3) se présente en poudre d'un brun rougeâtre ou en masses cristallisables, très hygroscopiques; il est souvent présenté en flacons ou en tubes scellés. Entrent ici également l'acide tétrachloroaurique (III) ($\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) (chlorure jaune, acide chloroaurique), en cristaux jaunes à l'état hydraté et les aurichlorures alcalins (chloroaurates, chlorures doubles d'or et d'un métal alcalin), en cristaux jaune rougeâtre. Ces divers produits servent en photographie (préparation des bains de virage), en céramique ou en verrerie, en médecine.

Le produit appelé pourpre de Cassius qui est un mélange d'hydroxyde stannique et d'or colloïdal relève du Chapitre 32; il est employé dans la préparation de peintures ou de vernis et surtout pour la coloration de la porcelaine.

- c) Autres composés. Le sulfure d'or (Au_2S_3) est un corps noirâtre qui, avec les sulfures alcalins, donne des thioaurates.

Les sulfites doubles d'or et de sodium ($\text{NaAu}(\text{SO}_3)$) et les sulfites doubles d'or et d'ammonium ($\text{NH}_4\text{Au}(\text{SO}_3)$) livrés en solutions incolores, sont utilisés en galvanoplastie.

Le thiosulfate double d'or et de sodium sert en médecine.

Le cyanure d'or (AuCN) est une poudre cristalline jaune décomposable à la chaleur; il est employé dans la dorure électrolytique ou en médecine. Il donne avec les alcalins des aurocyanures, tels que le tétracyanoaurate de potassium ($\text{KAu}(\text{CN})_4$) qui est un sel soluble blanc, utilisé en galvanoplastie.

L'aurothiocyanate de sodium, cristallisant en aiguilles orangées, est employé en médecine ou en photographie (bains de virage).

- 3) Composés du ruthénium. Le dioxyde de ruthénium (RuO_2) est un produit bleu, le tétraoxyde de ruthénium (RuO_4) est orangé. Le trichlorure (RuCl_3) et le tétrachlorure (RuCl_4) donnent des chlorures doubles cristallisés avec les alcalins et des chlorosels ou autres dérivés ammoniés ou nitrosés.

Il existe aussi des nitrites doubles de ruthénium et de métaux alcalins.

4) Composés du rhodium. A l'oxyde de rhodium (Rh_2O_3), poudre noire correspond un trihydroxyde ($\text{Rh}(\text{OH})_3$). Il existe un trichlorure de rhodium (RhCl_3), donnant des chlorhodates avec les chlorures alcalins, un sulfate, des aluns ou des phosphates, des nitrates et des nitrites complexes. On connaît, en outre, des rhodocyanures et des dérivés ammoniés ou oxaliques très complexes.

5) Composés du palladium. Parmi les oxydes de palladium, le plus stable est l'oxyde palladeux (PdO), qui est le seul basique. C'est une poudre noire, décomposée par la chaleur.

Le chlorure de palladium bivalent (PdCl_2), en poudre brun foncé, déliquescente, soluble dans l'eau, cristallisant avec 2 H_2O , est utilisé en céramique, en photographie ou dans les électrolyses.

On range également ici le palladochlorure de potassium ($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$), sel brun assez soluble, détecteur de l'oxyde de carbone. Il existe des palladichlorures, des complexes ammoniés (palladodiammines), des palladosulfures, des palladonitrites, des palladocyanures, des palladooxalates et un sulfate de palladium bivalent.

6) Composés de l'osmium. Le dioxyde d'osmium (OsO_2) est une poudre brun foncé. Le tétraoxyde (OsO_4) est un solide volatil, attaquant les yeux et les organes respiratoires, cristallisé en aiguilles blanches; il est employé en histologie ou en micrographie. De ce dernier oxyde, dérivent les osmiates, tels que l'osmiate de potassium, en cristaux rouges et, sous l'action de l'ammoniaque et d'hydroxydes alcalins, les osmiamates, tels que l'osmiamate double de potassium et sodium, en cristaux jaunes.

Du tétrachlorure d'osmium (OsCl_4) et du trichlorure (OsCl_3) dérivent les chlorosmiates et les chloro-osmites alcalins.

7) Composés de l'iridium. Outre l'oxyde d'iridium, il existe un tétrahydroxyde d'iridium ($\text{Ir}(\text{OH})_4$), solide, bleu, un chlorure, des chloriiridates et des chloriiridites, des sulfates doubles et des composés ammoniés.

8) Composés du platine.

a) Oxydes. L'oxyde platineux (PtO) est une poudre violette ou noirâtre. A l'oxyde platinique (PtO_2) correspondent plusieurs hydroxydes de platine, dont l'un, le tétrahydrate ($\text{Pt}(\text{OH})_6\text{H}_2$), est un acide complexe (acide hexahydroxoplatinique) auquel correspondent des sels tels que les platihexahydroxydes alcalins et des complexes platiammoniés.

b) Autres composés. Le chlorure platinique (PtCl_4) se présente sous forme de poudre brune ou de solution jaune; il sert de réactif. Le chlorure de platine du commerce est le tétrachlorure ($\text{PtCl}_4 \cdot 2 \text{HCl}$), acide chloroplatinique, soluble dans l'eau, en prismes déliquescents, d'un rouge orangé ou brunâtre, qui est employé en photographie (virages au platine), en galvanoplastie (platinage), pour les glaçures céramiques ou pour la préparation de la mousse de platine. A cet acide correspondent les complexes platiammoniés.

A l'acide tetrachloroplatinique (H_2PtCl_4), solide, rouge, correspondent les complexes platoammoniés. Les platinocyanures de potassium ou de baryum servent à l'obtention d'écrans fluorescents pour radiographie.

C. Amalgames de métaux précieux

Ce sont des alliages de métaux précieux avec le mercure. Les amalgames d'or ou d'argent, les plus répandus, servent de produits intermédiaires pour l'obtention de ces métaux précieux.

Les amalgames d'autres métaux sont repris au n° 2853. Mais les amalgames, contenant à la fois des métaux précieux et d'autres métaux restent compris ici: tel est le cas de certains amalgames utilisés dans l'art dentaire.

Les composés du mercure, de constitution chimique définie ou non, autres que les amalgames, relèvent du n°2852.

2844. Éléments chimiques radioactifs et isotopes radioactifs (y compris les éléments chimiques et isotopes fissiles ou fertiles) et leurs composés; mélanges et résidus contenant ces produits

I. Isotopes

Les noyaux des atomes d'un élément, défini par son numéro atomique, renferment toujours le même nombre de protons mais ils peuvent différer par le nombre de neutrons et, par conséquent, ils peuvent avoir des masses différentes (nombre de masse différent).

Les nuclides qui diffèrent seulement par le nombre de masse et non par le numéro atomique sont appelés isotopes de l'élément. Il existe, par conséquent, plusieurs nuclides ayant le même numéro atomique 92, qui portent tous la dénomination uranium, mais dont le nombre de masse peut aller de 227 à 240 et que l'on distingue, en fait, en les appelant uranium 233, uranium 235, uranium 238, etc. D'une façon similaire, l'hydrogène 1, l'hydrogène 2 ou deutérium (classé dans le n° 2845) et l'hydrogène 3 ou tritium, sont des isotopes de l'hydrogène.

Le facteur essentiel du comportement chimique d'un élément est lié à l'importance de la charge électrique positive accumulée dans le noyau (nombre de protons), laquelle détermine le nombre d'électrons orbitaux qui conditionne, en fait, les propriétés chimiques.

De ce fait, les différents isotopes d'un même élément, dont les noyaux présentent une charge électrique nucléaire identique, mais ont des masses différentes, auront les mêmes propriétés chimiques mais des propriétés physiques qui pourront varier d'un isotope à l'autre.

Les éléments chimiques sont constitués soit par un seul isotope (éléments monoisotopiques), soit par un mélange de deux ou plusieurs isotopes en proportions généralement bien déterminées et fixes (par exemple le chlore naturel, tant à l'état libre qu'à l'état combiné, est toujours constitué par un mélange de 75,4 % de chlore 35 et de 24,6 % de chlore 37 - d'où son poids atomique de 35,457).

Lorsque l'élément est constitué par un mélange d'isotopes, on peut parvenir à isoler ses constituants: cette séparation est réalisée par exemple, par diffusion à travers des tubes poreux, par sélection électromagnétique ou par électrolyse fractionnée. Les isotopes peuvent encore être obtenus en bombardant les éléments naturels au moyen de neutrons ou de particules animées d'une haute énergie cinétique.

Au sens de la Note 6 du présent Chapitre et des libellés des n°s 2844 et 2845, le terme isotopes couvre, non seulement les isotopes à l'état pur, mais également les éléments chimiques dont la composition isotopique naturelle a été modifiée artificiellement en enrichissant ces éléments en quelques-uns de leurs isotopes (et, ce qui est équivalent, en les appauvrissant en quelques autres), ou en transformant par une réaction nucléaire quelques-uns des isotopes en autres isotopes artificiels; par exemple, du chlore de poids atomique 35,30 obtenu en enrichissant cet élément jusqu'à ce qu'il contienne 85 % de chlore 35 (et, en conséquence, en l'appauvrissant jusqu'à ce qu'il ne contienne plus que 15 % de chlore 37) est considéré comme un isotope.

Il y a lieu de noter que les éléments existant dans la nature à l'état monoisotopique (le béryllium 9, le fluor 19, l'aluminium 27, le phosphore 31, le manganèse 55, par exemple) ne doivent pas être considérés comme des isotopes, mais classés, à l'état libre ou combiné suivant le cas, dans les positions plus spécifiques relatives aux éléments chimiques ou à leurs composés.

Toutefois, les isotopes radioactifs de ces mêmes éléments, obtenus artificiellement (Be 10, F 18, Al 29, P 32, Mn 54, par exemple) sont à considérer comme isotopes.

Puisque les éléments chimiques artificiels (en général de numéro atomique supérieur à 92 ou éléments transuraniens) n'ont pas une composition isotopique fixe, mais variable suivant le procédé d'obtention, il est impossible, dans ces conditions, de faire une distinction entre l'élément chimique et ses isotopes, au sens de la Note 6.

Relèvent de cette position, uniquement les isotopes qui présentent le phénomène de la radioactivité (décrit ci-après); en revanche, les isotopes stables relèvent du n° 2845.

II. Radioactivité

Certains nuclides, en raison de la structure instable de leurs noyaux, émettent, aussi bien à l'état pur que sous forme de combinaisons chimiques, des radiations complexes, susceptibles de produire des effets physiques ou chimiques tels que:

- 1) ionisation des gaz;
- 2) fluorescence;
- 3) impression de plaques photographiques;

qui permettent de déceler ces rayonnements et d'en mesurer l'intensité en utilisant, par exemple, des compteurs de Geiger-Müller, des compteurs proportionnels, des chambres d'ionisation, des chambres de Wilson, des compteurs à bulles, des compteurs à scintillation, des pellicules et plaques sensibilisées.

C'est le phénomène de la radioactivité; les éléments chimiques, les isotopes, les composés et, en général, les substances qui le présentent, sont dits radioactifs.

III. Éléments chimiques radioactifs, isotopes radioactifs et leurs composés; mélanges et résidus contenant ces produits

A) Éléments radioactifs.

La présente position comprend les éléments chimiques radioactifs visés par la Note 6 a) du présent Chapitre, à savoir: le technétium, le prométhium, le polonium et tous les éléments de numéro atomique plus élevé comme l'astate, le radon, le francium, le radium, l'actinium, le thorium, le protactinium, l'uranium, le neptunium, le plutonium, l'américium, le curium, le berkélium, le californium, l'einsteinium, le fermium, le ménélevium, le nobélium et le lawrencium.

Il s'agit d'éléments généralement composés de plusieurs isotopes qui sont tous radioactifs.

En revanche, il existe des éléments composés de mélanges d'isotopes stables et d'isotopes radioactifs, tels que le potassium, le rubidium, le samarium et le lutétium (n° 2805) qui, du fait de la faible radioactivité spécifique de leurs isotopes radioactifs et de leur proportion très faible dans le mélange peuvent être considérés comme pratiquement stables et ne relèvent donc pas de la présente position.

Par contre, ces mêmes éléments (potassium, rubidium, samarium, lutétium) enrichis en leurs isotopes radioactifs (respectivement K 40, Rb 87, Sm 147, Lu 176) sont à considérer comme radioactifs et relèvent de la présente position.

B) Isotopes radioactifs.

En plus des isotopes radioactifs naturels à savoir le potassium 40, le rubidium 87, le samarium 147, le lutétium 176, déjà mentionnés, on peut citer l'uranium 235 et l'uranium 238 qui feront l'objet d'une étude détaillée dans le paragraphe IV ainsi que certains isotopes du thallium, du plomb, du bismuth, du polonium, du radium, de l'actinium ou du thorium souvent désignés sous une appellation qui diffère de celle de l'élément correspondant. Cette appellation évoque le nom de l'élément initial dont ils ont été tirés par transformation radioactive. Il en est ainsi, notamment, du bismuth 210

dénoté radium E, du polonium 212 dénoté thorium C' et de l'actinium 228 dénoté mésothorium II.

Des éléments chimiques normalement stables peuvent devenir radioactifs soit après avoir été bombardés au moyen de particules animées d'une très haute énergie cinétique (protons, deutérons) et issues d'un appareil accélérateur de particules (cyclotron, synchrotron, etc.), soit après avoir absorbé des neutrons dans un réacteur nucléaire.

Les éléments ainsi transformés sont appelés isotopes radioactifs artificiels. Parmi eux, 500 environ ont été recensés dont 200 environ possèdent déjà des applications pratiques. Outre l'uranium 233 et les isotopes du plutonium, qui seront examinés ultérieurement, on peut citer, parmi les plus importants, l'hydrogène 3 (tritium), le carbone 14, le sodium 24, le phosphore 32, le soufre 35, le potassium 42, le calcium 45, le chrome 51, le fer 59, le cobalt 60, le krypton 85, le strontium 90, l'yttrium 90, le palladium 109, l'iode 131 et 132, le xénon 133, le césium 137, le thulium 170, l'iridium 192, l'or 198 et le polonium 210.

Les éléments chimiques et les isotopes, radioactifs, se transforment naturellement en éléments ou en isotopes plus stables.

Le délai nécessaire pour que la quantité initiale d'un isotope radioactif donné diminue de moitié, s'appelle période de transformation ou demi-vie de cet isotope. Cette valeur peut excéder des centaines de milliards d'années ($1,5 \times 10^{11}$ ans pour le samarium 147) ou ne représenter qu'une infime fraction de seconde ($0,3 \times 10^{-6}$ seconde pour le thorium C') et fournit un moyen commode d'appréciation de l'instabilité statistique du noyau auquel elle s'applique.

Les éléments chimiques et isotopes radioactifs relèvent de la présente position, même s'ils sont présentés en mélanges entre eux ou mélangés à des composés radioactifs, ou encore à des matières non radioactives (cibles irradiées non traitées et sources radioactives), à condition que la radioactivité spécifique du produit considéré excède 74 Bq/g ($0,002 \mu\text{Ci/g}$).

C) Composés radioactifs; mélanges et résidus contenant des substances radioactives.

Les éléments chimiques et les isotopes radioactifs couverts par cette position sont souvent utilisés sous forme de composés ou de produits marqués, c'est-à-dire renfermant des molécules dont un ou plusieurs atomes sont radioactifs. Ces composés demeurent classés dans la présente position, même quand ils sont dissous, dispersés ou mélangés, naturellement ou artificiellement, dans ou avec d'autres matières, radioactives ou non. Les éléments et les isotopes radioactifs relèvent également de cette position lorsqu'ils se présentent sous forme d'alliages, de dispersions ou de cermets.

Les composés, organiques ou non, dont la molécule comprend des éléments chimiques radioactifs ou des isotopes radioactifs, ainsi que leurs solutions, demeurent classés dans cette position, même si la radioactivité spécifique de ces composés ou de ces solutions est inférieure à 74 Bq/g ($0,002 \mu\text{Ci/g}$); par contre, les alliages, les dispersions (y compris les cermets), les produits céramiques et les mélanges renfermant des produits radioactifs (éléments, isotopes ou leurs composés) ne relèvent de cette position que si leur radioactivité spécifique excède 74 Bq/g ($0,002 \mu\text{Ci/g}$). Les éléments et isotopes radioactifs, très rarement utilisés sous leur forme libre, sont commercialisés à l'état de combinaisons chimiques ou d'alliages. Indépendamment des composés des éléments fissiles et fertiles dont les caractéristiques et l'importance justifient un regroupement dans le paragraphe IV, les composés radioactifs les plus importants sont:

- 1) les sels de radium (chlorure, bromure, sulfate, etc.) utilisés comme source de radiations pour le traitement du cancer ou pour certaines expériences de physique,

2) les composés des isotopes radioactifs visés sous III B) ci-dessus.

Les isotopes radioactifs artificiels et leurs composés sont utilisés:

- a) Dans l'industrie, pour la radiographie des métaux, pour la mesure de l'épaisseur des tôles, des fils, etc., ou du niveau des liquides dans des récipients difficilement accessibles, pour provoquer la vulcanisation, pour amorcer la polymérisation ou le greffage de plusieurs composés organiques, pour la fabrication de peintures luminescentes (en mélange, par exemple, avec du sulfure de zinc) pour cadrans de montres, instruments de bord, etc.
- b) En médecine, pour établir un diagnostic ou pour le traitement de certaines maladies (cobalt 60, iode 131, or 198, phosphore 32, etc.).
- c) En agriculture, pour la stérilisation des denrées, pour empêcher la germination, pour l'étude de l'assimilation des engrais par les plantes, pour provoquer des mutations génétiques en vue d'améliorer les espèces, etc. (cobalt 60, césium 137, phosphore 32, etc.).
- d) En biologie, pour l'étude du fonctionnement ou du développement de certains organes animaux ou végétaux (tritium, carbone 14, sodium 24, phosphore 32, soufre 35, potassium 42, calcium 45, fer 59, strontium 90, iode 131, etc.).
- e) Dans les recherches physiques ou chimiques.

Les isotopes radioactifs, ainsi que leurs composés, sont présentés sous forme de poudres, de solutions, d'aiguilles, de fils, de tubes, de feuilles. Ils sont généralement contenus dans des ampoules de verre, dans de fines aiguilles de platine, dans des tubes d'acier inoxydable, etc., qui sont eux-mêmes enfermés dans des récipients métalliques (généralement en plomb) plus ou moins épais, selon la radioactivité des isotopes, destinés à protéger du rayonnement. Ces récipients sont, conformément à certaines règles internationales, revêtus d'étiquettes sur lesquelles figurent des indications sur la nature de l'isotope et sur son activité.

Parmi les mélanges, on peut citer certaines sources de neutrons constituées par l'association (mélange, alliage, assemblage, etc.) d'un élément ou d'un isotope radioactif (radium, radon, antimoine 124, américium 241, etc.) avec un autre élément (béryllium, fluor, etc.) de façon à avoir une réaction (Gamma ,n) ou (alpha ,n) (introduction d'un photon gamma ou respectivement d'une particule alpha et émission d'un neutron).

Toutefois, les sources de neutrons montées, prêtes à être introduites dans les réacteurs nucléaires pour amorcer la réaction de fission en chaîne, sont à considérer comme parties de réacteur et, par conséquent, à classer dans le n° 8401.

Les microsphères de combustible nucléaire enrobées de couches de carbone ou de carbure de silicium, destinées à être introduites dans les éléments de combustible sphériques ou prismatiques relèvent de la présente position.

On peut citer également les produits utilisés comme luminophores additionnés de petites quantités de substances radioactives destinées à les rendre autoluminescents, pour autant que la radioactivité spécifique qui en résulte excède 74 Bq/g (0,002 μ Ci/g).

Parmi les résidus radioactifs, les plus importants du point de vue de leur réutilisation sont:

- 1) l'eau lourde irradiée ou tritiée: après avoir séjourné plus ou moins longtemps dans un réacteur nucléaire, une partie du deutérium, qui est un constituant de l'eau lourde, se transforme, par absorption de neutrons, en tritium et, de ce fait, l'eau lourde devient radioactive;

- 2) les éléments combustibles (cartouches) usés (irradiés) en général très fortement radioactifs, utilisés principalement pour en récupérer les matières fissiles et fertiles qu'ils contiennent (voir paragraphe IV ci-après).

IV. Eléments chimiques et isotopes fissiles ou fertiles et leurs composés; mélanges et résidus contenant ces produits

A) Eléments chimiques et isotopes fissiles ou fertiles.

Parmi les éléments chimiques et les isotopes radioactifs cités au paragraphe III, certains, de masse atomique élevée, tels que le thorium, l'uranium, le plutonium, l'américium, possèdent un noyau atomique de structure particulièrement complexe; ces noyaux, soumis à l'action de particules sub-atomiques (neutrons, protons, deuteron, tritons, particules alpha, etc.) peuvent absorber ces particules, ce qui augmente leur instabilité jusqu'au point de provoquer leur éclatement en deux noyaux d'éléments moyens de masses voisines (plus rarement en trois ou en quatre fragments). Cet éclatement libère une énorme quantité d'énergie et s'accompagne de la formation de neutrons secondaires. C'est le processus de la fission ou de la bipartition nucléaire.

Ce n'est que rarement que la fission peut se produire spontanément ou par action de photons.

Les neutrons secondaires libérés au moment de la fission peuvent provoquer une deuxième fission donnant elle-même naissance à de nouveaux neutrons secondaires et ainsi de suite. Ce processus renouvelé détermine une réaction en chaîne.

La probabilité de la fission est en général très élevée pour certains nuclides (U 233, U 235, Pu 239) lorsque les neutrons sont lents, c'est-à-dire lorsqu'ils ont une vitesse moyenne d'environ 2.200 m/sec. qui correspond à une énergie de 1/40 d'électron-volt (eV). Cette vitesse étant du même ordre de grandeur que celle des molécules d'un fluide (agitation thermique), les neutrons lents sont dits aussi thermiques.

Actuellement la fission provoquée par des neutrons thermiques est la plus utilisée dans les réacteurs nucléaires.

C'est pour cette raison qu'on désigne communément par le terme fissiles les isotopes qui subissent la fission par neutrons thermiques, notamment l'uranium 233, l'uranium 235, le plutonium 239 et les éléments chimiques qui les contiennent, notamment l'uranium et le plutonium.

D'autres nuclides, tels que l'uranium 238 et le thorium 232, ne subissent la fission qu'avec des neutrons rapides et ne sont pas considérés communément comme fissiles mais comme fertiles: la fertilité vient du fait que ces nuclides peuvent absorber des neutrons lents en donnant respectivement lieu à la formation de plutonium 239 et d'uranium 233, qui sont fissiles.

Dans les réacteurs nucléaires thermiques (à neutrons ralentis), les neutrons secondaires libérés par la fission ayant une énergie bien plus élevée (de l'ordre de 2 millions eV), il est nécessaire, pour que la réaction en chaîne ait lieu, de ralentir les neutrons, ce qui peut être obtenu au moyen de modérateurs, c'est-à-dire, de produits à base d'éléments à masse atomique faible (tels que l'eau naturelle, l'eau lourde, certains hydrocarbures, le graphite, le béryllium, etc.) qui, tout en absorbant par des chocs une partie de l'énergie des neutrons, n'absorbent pas les neutrons eux-mêmes, ou les absorbent en proportion négligeable.

Pour qu'une réaction en chaîne s'amorce et se maintienne, il faut que le nombre moyen de neutrons secondaires libérés par fission compense, et au-delà, les pertes de neutrons résultant des processus de capture ou d'évasion qui ne donnent pas naissance à des fissions.

Les éléments chimiques fissiles ou fertiles sont les suivants:

1) L'uranium naturel.

L'uranium naturel est constitué par un mélange de trois isotopes: l'uranium 238, qui forme 99,28 % de la masse totale, l'uranium 235, qui en forme 0,71 % et l'uranium 234 qui, ne se trouvant qu'à la très faible proportion de 0,006 % peut être négligé. En conséquence, il peut être considéré à la fois comme élément fissile (par sa teneur en U 235) et comme élément fertile (par sa teneur en U 238).

Ce métal est extrait principalement de la pechblende, de l'uraninite, de l'autunite, de la brannerite, de la carnotite ou de la chalcopite (torbernite). On le retire également de certaines sources secondaires et notamment des résidus de la fabrication des superphosphates ou des résidus des mines d'or. On l'obtient habituellement par réduction du tétrafluorure, à l'aide de calcium ou de magnésium, ou par électrolyse.

L'uranium est un élément faiblement radioactif, très lourd (densité 19) et dur. Sa surface fraîchement polie est gris-argent mais elle brunit fortement au contact de l'oxygène de l'air avec lequel l'uranium forme des oxydes. Le métal en poudre s'oxyde et s'enflamme rapidement à l'air.

Il est habituellement commercialisé sous forme de lingots, susceptibles d'être polis, limés, laminés, etc., pour obtenir des barres, tubes, feuilles, fils, etc.

2) Le thorium.

La thorite et l'orangite étant des minerais très riches, mais rares, le thorium est extrait principalement de la monazite d'où sont également extraits les métaux des terres rares.

Le métal impur se présente sous forme d'une poudre grise très pyrophorique. Il est obtenu par électrolyse des fluorures ou par réduction des fluorures, chlorures ou des oxydes. Le métal ainsi obtenu est purifié et fritté dans une atmosphère inerte et transformé en lingots lourds (densité 11,5), durs (mais moins que l'uranium) et de couleur gris-argent qui s'oxyde très rapidement au contact de l'air.

Par laminage, filage ou étirage de ces lingots, on obtient des tôles, barres, tubes, fils, etc. L'élément thorium est constitué essentiellement de l'isotope thorium 232.

Le thorium et certains de ses alliages sont principalement utilisés comme matière fertile dans les réacteurs nucléaires. Néanmoins, les alliages thorium-magnésium et thorium-tungstène sont employés dans l'industrie aéronautique ou dans la fabrication de matériel thermo-ionique.

Les ouvrages ou parties d'ouvrages en thorium des Sections XVI à XIX sont exclus de la présente position.

3) Le plutonium.

Le plutonium utilisé industriellement est obtenu par irradiation de l'uranium 238 dans un réacteur nucléaire.

Il est très lourd (densité 19,8) radioactif et très toxique. Son aspect ressemble à celui de l'uranium. Comme celui-ci, il est très oxydable.

Il est présenté sous les mêmes formes que l'uranium enrichi et sa manutention exige les plus grandes précautions.

Parmi les isotopes fissiles, on peut citer:

- 1) l'uranium 233 qui s'obtient dans les réacteurs nucléaires à partir du thorium 232, lequel est transformé successivement en thorium 233, en protactinium 233, et enfin en uranium 233;
- 2) l'uranium 235 qui est contenu dans l'uranium naturel dans la proportion de 0,71 % et qui est le seul isotope fissile existant à l'état naturel.

Après transformation de l'uranium naturel en hexafluorure, on obtient, par séparation isotopique effectuée soit par procédé électromagnétique, soit par centrifugation, soit encore par diffusion gazeuse, l'uranium enrichi en U 235, d'une part, et l'uranium appauvri en U 235 (enrichi en U 238), d'autre part.

- 3) le plutonium 239 qui s'obtient dans les réacteurs nucléaires à partir de l'uranium 238, lequel est transformé successivement en uranium 239, en neptunium 239 et enfin en plutonium 239.

On peut citer également certains isotopes d'éléments transplutoniens tels que le californium 252, l'américium 241, le curium 242 et le curium 244, qui peuvent donner lieu à fission (spontanée ou non) et être employés comme sources intenses de neutrons.

Parmi les isotopes fertiles, on peut citer, outre le thorium 232, l'uranium appauvri (c'est-à-dire appauvri en U 235 et, par conséquent, enrichi en U 238). Il s'agit d'un sous-produit de l'enrichissement de l'uranium en U 235. A cause de son prix beaucoup moins élevé et des quantités disponibles, il remplace l'uranium naturel, spécialement comme matière fertile, comme écran contre les radiations, comme métal lourd pour la fabrication de volants ou dans la préparation de compositions absorbantes (getters) employées pour la purification de certains gaz.

Les ouvrages ou parties d'ouvrages en uranium appauvri en U 235 des Sections XVI à XIX sont exclus de la présente position.

B) Composés des éléments chimiques et isotopes, fissiles ou fertiles.

Relèvent notamment de cette position, les composés suivants:

- 1) de l'uranium:
 - a) les oxydes: UO_2 , U_3O_8 et UO_3
 - b) les fluorures: UF_4 et UF_6 (ce dernier se sublimant à 56 °C)
 - c) les carbures: UC et UC_2
 - d) les uranates: $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ et $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$
 - e) le nitrate d'uranyle: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
 - f) le sulfate d'uranyle: $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.
- 2) du plutonium:
 - a) le tétrafluorure PuF_4
 - b) le dioxyde PuO_2
 - c) le nitrate $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$
 - d) les carbures: PuC et Pu_2C_3
 - e) le nitrure PuN .

Les composés d'uranium ou de plutonium sont essentiellement utilisés dans l'industrie nucléaire soit comme produits intermédiaires, soit comme produits finis. L'hexafluorure

d'uranium présenté en cylindres est un produit assez toxique qui doit être manipulé avec précaution.

3) du thorium:

- a) l'oxyde et l'hydroxyde: l'oxyde de thorium (ThO_2) (thorine) est une poudre blanc jaunâtre, insoluble dans l'eau. L'hydroxyde ($\text{Th}(\text{OH})_4$) constitue la thorine hydratée. Tous deux sont obtenus à partir de la monazite. On les emploie pour préparer les manchons à incandescence, comme produits réfractaires ou comme catalyseurs (synthèse de l'acétone). L'oxyde est utilisé comme matière fertile dans les réacteurs nucléaires;
- b) les sels inorganiques: ces sels généralement de couleur blanche. Les plus importants sont:
 1. le nitrate de thorium, qui se présente à l'état plus ou moins hydraté sous forme de cristaux, ou bien en poudre (nitrate calciné). On l'utilise pour préparer des couleurs luminescentes. En mélange avec le nitrate de cérium, il sert à imprégner les manchons à incandescence;
 2. le sulfate de thorium (en poudre cristalline, soluble dans l'eau froide), l'hydrogénosulfate de thorium et les sulfates doubles alcalins;
 3. le chlorure de thorium (ThCl_4), anhydre ou hydraté et l'oxychlorure;
 4. le nitrure et le carbure de thorium, utilisés comme produits réfractaires, comme abrasifs ou comme matière fertile dans les réacteurs nucléaires;
- c) les composés organiques. Les plus connus sont le formiate, l'acétate, le tartrate et le benzoate de thorium, qui sont utilisés en médecine.

C) Alliages, dispersions (y compris les cermets), produits céramiques, mélanges et résidus renfermant des éléments ou isotopes fissiles, fertiles ou leurs composés inorganiques ou organiques.

Les produits les plus importants de ce groupe sont:

- 1) les alliages d'uranium ou de plutonium avec l'aluminium, le chrome, le zirconium, le molybdène, le titane, le niobium, le vanadium, les alliages uranium-plutonium, ferro-uranium;
- 2) les dispersions de dioxyde d'uranium (UO_2) ou de carbure d'uranium (UC), même en mélange avec le dioxyde ou avec le carbure de thorium dans du graphite ou du polyéthylène;
- 3) les cermets constitués par du dioxyde d'uranium (UO_2), du dioxyde de plutonium (PuO_2), du carbure d'uranium (UC) ou du carbure de plutonium (PuC) (ou par des mélanges de ces composés avec du dioxyde ou du carbure de thorium) avec des métaux divers, notamment l'acier inoxydable.

Ces produits en forme de barres, plaques, boules, fils, poudre, etc., sont employés, soit pour fabriquer des éléments de combustible soit, dans certains cas, directement dans les réacteurs.

Les barres, plaques et boules, pourvues d'une gaine et équipées en vue d'en permettre la manipulation, relèvent du n° 8401.

- 4) les éléments combustibles (cartouches) usés (irradiés), c'est-à-dire ceux qui, après une utilisation plus ou moins prolongée, doivent être remplacés, notamment en raison de l'accumulation des produits de fission qui gênent la réaction en chaîne ou de la dégradation de la gaine. Après avoir été stockés pendant un temps suffisant dans des eaux très profondes, afin d'abaisser leur température et leur radio-activité, ces éléments combustibles sont transportés dans des récipients en plomb, dits châteaux, dans des usines spécialisées, en vue de la récu-

pération du matériel fissile résiduaire, du matériel fissile provenant de la transformation des éléments fertiles, qui sont en général contenus dans les éléments combustibles et des produits de fission.

2845. Isotopes autres que ceux du n° 2844; leurs composés inorganiques ou organiques, de constitution chimique définie ou non

Pour la définition du terme isotopes, il y a lieu de se reporter à la partie I de la Note explicative du n° 2844.

Relèvent de la présente position, les isotopes stables, c'est-à-dire qui ne présentent pas le phénomène de la radioactivité, et leurs composés inorganiques ou organiques, de constitution chimique définie ou non.

Parmi les isotopes et leurs composés compris dans la présente position, on peut citer:

- 1) l'hydrogène lourd, ou deutérium qui a pu être séparé de l'hydrogène normal dans lequel il est contenu dans la proportion de 1/6.500 environ;
- 2) l'eau lourde, qui est l'oxyde de deutérium. Elle est contenue dans l'eau ordinaire dans la proportion de 1/6.500 environ. On l'obtient, généralement, comme sous-produit de l'électrolyse de l'eau. L'eau lourde est utilisée comme source de deutérium et employée, dans les réacteurs nucléaires, comme ralentisseur des neutrons qui réalisent la fission des atomes d'uranium;
- 3) d'autres composés issus du deutérium, tels que l'acétylène lourd, le méthane lourd, les acides acétiques lourds et la paraffine lourde.
- 4) les isotopes du lithium (appelés lithium 6 ou 7) et leurs composés;
- 5) l'isotope du carbone, dénommé carbone 13, et ses composés.

2846. Composés, inorganiques ou organiques, des métaux des terres rares, de l'yttrium ou du scandium ou des mélanges de ces métaux

Cette position comprend les composés inorganiques ou organiques de l'yttrium, du scandium ou des métaux des terres rares du n° 2805 (lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutétium). Elle couvre également les composés obtenus directement par traitement chimique des mélanges des éléments. Il s'ensuit que seront compris dans la position les mélanges d'oxydes ou d'hydroxydes de ces éléments ou les mélanges de sels ayant le même anion (les chlorures de métaux des terres rares, par exemple) mais non les mélanges de sels possédant des anions différents, même s'ils ont le même cation.

Ne sera donc pas couvert, par exemple, un mélange de nitrates d'europium et de samarium avec les oxalates ni un mélange de chlorure de cérium et de sulfate de cérium, étant donné qu'il ne s'agit pas là de composés obtenus directement à partir de mélanges d'éléments mais de mélanges de composés susceptibles d'être considérés comme ayant été élaborés intentionnellement à des fins particulières qui, en conséquence, relèvent du n° 3824.

On y comprend également les sels doubles ou complexes de ces métaux avec d'autres métaux.

Parmi les composés repris dans cette position, on peut citer les suivants:

- 1) Composés du cérium.
 - a) Oxydes et hydroxydes. L'oxyde cérique, en poudre blanche, insoluble dans l'eau, est obtenu à partir du nitrate; il sert en céramique comme opacifiant, en verrerie comme colorant, pour la préparation des charbons de lampes à arc ou comme

catalyseurs dans la fabrication de l'acide nitrique ou de l'ammoniaque. Il existe aussi un hydroxyde cérique. L'oxyde et l'hydroxyde céreux sont peu stables.

- b) Sels de cérium. Le nitrate céreux ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$): il sert à la fabrication des manchons à incandescence. Le nitrate cérique ammoniacal se présente sous forme de cristaux rouges.

Les sulfates de cérium (sulfate céreux et ses hydrates, sulfate cérique hydraté, en prismes jaune orangé, solubles dans l'eau) sont employés en photographie comme affaiblisseurs. Il existe aussi des sulfates doubles de cérium.

Outre le chlorure céreux (CeCl_3) on peut mentionner divers autres sels céreux incolores et des sels cériques jaunes ou orangés.

L'oxalate de cérium se présente sous forme de poudre ou de cristaux blanc jaunâtre, hydratés, pratiquement insolubles dans l'eau; il sert à la préparation des métaux du groupe du cérium ou en médecine.

- 2) Composés d'autres métaux des terres rares. On trouve, dans le commerce, à l'état plus ou moins pur, des oxydes d'yttrium (yttria), de terbium (terbite), des mélanges d'oxydes d'ytterbium (ytterbine) et d'oxydes d'autres métaux des terres rares (terbine). Les mélanges de sels obtenus directement de ces mélanges d'oxydes restent compris dans cette position.

Les oxydes d'euporium, de samarium, etc. sont utilisés dans les réacteurs nucléaires comme absorbants de neutrons lents.

Sont exclus de la présente position:

- a) *Les composés naturels des métaux des terres rares et, en particulier, la xénotime (phosphates complexes), la gadolinite ou ytterbite et la célite (silicates complexes) (n° 2530); la monazite (phosphate de thorium et des métaux des terres rares) (n° 2612).*
- b) *Les sels et autres composés, inorganiques ou organiques, du prométhium (n° 2844).*

2847. Peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) même solidifié avec de l'urée

Le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) (H_2O_2) est obtenu à partir du dioxyde de baryum ou de sodium ou du peroxosulfate de potassium traité par un acide, ou par oxydation électrolytique de l'acide sulfurique suivie de distillation. C'est un liquide incolore, ayant l'apparence de l'eau ordinaire. Il peut avoir une consistance sirupeuse; il corrode la peau, surtout lorsqu'il est concentré. Le peroxyde d'hydrogène est présenté dans des touries.

Le peroxyde d'hydrogène est très instable en milieu alcalin, surtout à la chaleur ou à la lumière. Aussi, en vue d'assurer sa conservation, est-il presque toujours additionné de petites quantités de substances stabilisatrices (acide borique, acide citrique, etc.) dont la présence n'a pas pour effet de modifier son classement.

Le peroxyde d'hydrogène solidifié avec l'urée, stabilisé ou non, entre également dans la présente position.

Le peroxyde d'hydrogène sert au blanchiment des textiles, des plumes, de la paille, des éponges, de l'ivoire, des cheveux, etc. On l'utilise aussi pour la teinture à la cuve, pour l'épuration des eaux potables, pour la restauration des vieux tableaux, en photographie ou en médecine (antiseptique ou hémostatique).

Présenté en tant que médicament sous forme de doses ou en emballages pour la vente au détail, le peroxyde d'hydrogène relève du n° 3004.

2849. Carbures, de constitution chimique définie ou non

Cette position couvre:

- A) Les carbures binaires, qui sont des combinaisons chimiques du carbone et d'un autre élément plus électropositif que le carbone. Ceux connus sous le nom d'acétylures relèvent également de la présente position.

Les carbures binaires les plus connus sont les suivants:

- 1) Carbure de calcium (CaC_2). Solide transparent et incolore à l'état pur, opaque ou gris à l'état impur. Décomposé par l'eau avec production d'acétylène, il sert à la préparation de ce gaz ou de la cyanamide calcique.
 - 2) Carbure de silicium (siliciure de carbone, carborundum) (SiC). Obtenu par traitement du carbone et de la silice au four électrique, il se présente en cristaux noirs ou en morceaux, en masses, broyé ou en grains. C'est un produit difficilement fusible, résistant aux réactifs chimiques, doué d'un certain pouvoir de réfraction, presque aussi dur que le diamant, mais assez cassant. Il est très employé comme abrasif ou comme produit réfractaire; en mélange avec le graphite, il sert à revêtir les fours électriques ou fours à feu intensif. On l'emploie aussi dans la fabrication du silicium. Cet abrasif, présenté en poudre ou en grains appliqués sur matière textile, papier, carton ou autres matières, entre dans le n° 6805; en meules ou en pierres à aiguiser ou à polir, il relève du n° 6804.
 - 3) Carbure de bore (borocarbure). Obtenu en traitant au four électrique du graphite et de l'acide borique, il forme des cristaux noirâtres, durs et brillants. Il sert comme abrasif au forage des roches, à la fabrication de filières ou d'électrodes.
 - 4) Carbure d'aluminium (Al_4C_3). Obtenu au four électrique en réduisant l'alumine par le coke, il se présente sous forme de cristaux jaunes, transparents ou en lamelles. Il est décomposé par l'eau avec production de méthane.
 - 5) Carbure de zirconium (ZrC). Ce carbure, qui est préparé au four électrique à partir d'oxyde de zirconium et de noir de fumée, est attaqué par l'air et par l'eau. Il est utilisé pour la fabrication de filaments de lampes à incandescence.
 - 6) Carbure de baryum (BaC_2). Ce produit, obtenu généralement au four électrique, est en masses cristallines brunâtres. Il est décomposé par l'eau avec production d'acétylène.
 - 7) Carbures de tungstène. Obtenu au four électrique à partir de la poudre métallique ou de l'oxyde et du noir de fumée, c'est une poudre, non décomposable par l'eau, d'une grande stabilité chimique. Ce produit, dont le point de fusion est élevé, présente une grande dureté et une forte résistance à chaud. Sa conductibilité est comparable à celle des métaux et il s'associe facilement aux métaux du groupe du fer. Il entre dans la composition des alliages durs frittés et des agglomérés pour outils à coupe rapide (généralement en association avec un liant tel que le cobalt ou le nickel).
 - 8) Autres carbures. Il existe encore des carbures de chrome ou de manganèse. Les carbures de molybdène, de vanadium, de titane, de tantale, de niobium, obtenus au four électrique à partir de la poudre métallique ou de l'oxyde et de noir de fumée, servent aux mêmes usages que le carbure de tungstène.
- B) Les carbures composés de carbone et de plus d'un élément métallique, (Ti, W)C par exemple.
- C) Les composés consistant en un ou plusieurs éléments métalliques combinés avec du carbone et un autre élément non métallique, par exemple le borocarbure d'aluminium, le carbonitride de zirconium et le carbonitride de titane.

Les proportions des éléments dans quelques-uns de ces composés ne sont pas stoechiométriques. Les mélanges mécaniques sont toutefois exclus.

Cette position exclut également:

- a) *Les composés binaires du carbone avec les éléments ci-après: oxygène (n° 2811), halogènes (nos 2812 et 2903), soufre (n° 2813), métaux précieux (n° 2843), azote (n° 2853), hydrogène (n° 2901).*
- b) *Les mélanges de carbures de métaux non agglomérés, mais préparés en vue de la fabrication de plaquettes, baguettes, pointes ou objets similaires pour outils (n° 3824).*
- c) *Les alliages fer-carbone du Chapitre 72, tels que la fonte blanche, quelle que soit leur teneur en carbure de fer.*
- d) *Les mélanges de carbures de métaux agglomérés en plaquettes, baguettes, pointes ou objets similaires pour outils (n° 8209).*

2850. Hydrures, nitrures, azotures, siliciures et borures, de constitution chimique définie ou non, autres que les composés qui constituent également des carbures du n° 2849

Les quatre groupes de composés compris dans cette position contiennent deux ou plusieurs éléments dont l'un est décrit par les termes employés (hydrogène, azote, silicium ou bore), l'autre étant soit un élément non métallique, soit un métal.

A. Hydrures

Le plus important des hydrures visés ici est l'hydrure de calcium (CaH_2) (hydrolithe), obtenu par combinaison directe de ses éléments. Présenté en masses blanches, de cassure cristalline, il se décompose à froid au contact de l'eau en émettant de l'hydrogène. C'est un réducteur utilisé notamment pour la production du chrome fritté à partir du chlorure de chrome.

Il existe aussi des hydrures d'arsenic, de silicium, de bore (et de bore-sodium ou borohydrure de sodium), de lithium (et de lithium-aluminium), de sodium, de potassium, de strontium, d'antimoine, de nickel, de titane, de zirconium, d'étain, de plomb, etc.

Ne sont pas comprises ici les combinaisons de l'hydrogène avec les éléments ci-après: oxygène (nos 2201, 2845, 2847 et 2853), azote (nos 2811, 2814 et 2825), phosphore (n° 2853), carbone (n° 2901), autres éléments non métalliques (nos 2806 et 2811). Les hydrures de palladium ou d'autres métaux précieux relèvent du n° 2843.

B. Nitrures

- 1) Nitrures d'éléments non métalliques. Le nitrure de bore (BN) est une poudre blanche légère, très réfractaire. Isolateur thermique et électrique, ce corps sert au revêtement des fours électriques ou à la fabrication de creusets. Le nitrure de silicium (Si_3N_4) est une poudre d'un blanc grisâtre.
- 2) Nitrures de métaux. Les nitrures d'aluminium, de titane, de zirconium, d'hafnium, de vanadium, de tantale ou de niobium sont obtenus, soit en chauffant le métal pur dans l'azote à 1.100 °C ou 1.200 °C, soit plutôt en chauffant à une température plus élevée un mélange d'oxyde et de carbone dans un courant d'azote ou de gaz ammoniac.

Ne sont pas comprises ici les combinaisons de l'azote avec les éléments ci-après: oxygène (n° 2811), halogènes (n° 2812), soufre (n° 2813), hydrogène (n° 2814), carbone (n° 2853). Les nitrures d'argent et d'autres métaux précieux relèvent du n° 2843, les nitrures de thorium et d'uranium du n° 2844.

C. Azotures

Les azotures de métaux (azoxyhydrates, azides) peuvent être considérés comme des sels de l'azoture d'hydrogène (HN_3).

- 1) Azoture de sodium (NaN_3). On l'obtient par réaction du protoxyde d'azote sur l'amidure de sodium ou encore à partir de l'hydrazine, du nitrite d'éthyle et de soude caustique. Ce corps est en paillettes cristallines incolores. Il est soluble dans l'eau, peu altérable à l'humidité, mais altérable par le gaz carbonique de l'air. Sensible au choc, comme le fulminate de mercure, il est moins sensible que celui-ci à la chaleur. Il sert à préparer les explosifs d'amorçage pour détonateurs.
- 2) Azoture de plomb (PbN_6). On l'obtient à partir d'azoture de sodium et d'acétate de plomb. Il se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche, très sensible au choc, que l'on conserve sous l'eau. Il peut remplacer le fulminate de mercure comme détonant.

D. Siliciures

- 1) Siliciure de calcium. Masses cristallines, grises, très dures. Utilisé en métallurgie, pour la production d'hydrogène sur place, pour l'obtention de bombes fumigènes.
- 2) Siliciures de chrome. Il existe plusieurs siliciures de chrome; ce sont des corps très durs, utilisés comme abrasifs.
- 3) Siliciure de cuivre (autre que l'alliage mère cuprosilicium du n° 7405). Ce produit est généralement présenté en plaques gaufrées friables. C'est un réducteur, qui permet d'épurer le cuivre, de favoriser son moulage, d'accroître sa dureté et sa résistance à la rupture; il diminue la corrosivité des alliages de cuivre. Il est surtout utilisé pour la préparation du bronze de silicium ou des alliages nickel-cuivre.
- 4) Siliciures de magnésium ou de manganèse.

Ne sont pas comprises ici les combinaisons du silicium avec les éléments ci-après: oxygène (n° 2811), halogènes (n° 2812), soufre (n° 2813), phosphore (n° 2853). Le siliciure de carbone (carbure de silicium) relève du n° 2849, les siliciures de platine ou d'autres métaux précieux du n° 2843, les ferro-alliages et les alliages mères de cuivre, contenant du silicium des n°s 7202 ou 7405, le silico-aluminium du Chapitre 76. Voir ci-dessus le paragraphe A pour les combinaisons du silicium avec l'hydrogène.

E. Borures

- 1) Borure de calcium (CaB_6). Obtenu par électrolyse du mélange d'un borate avec du chlorure de calcium, se présente sous la forme d'une poudre cristalline foncée. C'est un réducteur puissant, employé notamment en métallurgie.
- 2) Borure d'aluminium. Préparé au four électrique, se présente en masses cristallines. Il sert en verrerie.
- 3) Borures de titane, de zirconium, de vanadium, de niobium, de tantale, de molybdène, de tungstène. Obtenus en chauffant dans le vide entre 1.800 °C et 2.200 °C des mélanges de la poudre du métal considéré et de poudre de bore pur ou en traitant par le bore le métal vaporisé. Ces produits sont très durs et doués d'une bonne conductibilité électrique. Ils entrent dans la composition des alliages durs frittés.
- 4) Borures de magnésium, d'antimoine, de manganèse, de fer, etc.

Ne sont pas comprises ici les combinaisons du bore avec les éléments ci-après: oxygène (n° 2810), halogènes (n° 2812), soufre (n° 2813), métaux précieux (n° 2843), phosphore (n° 2853), carbone (n° 2849). Voir ci-dessus les paragraphes A, B et D pour les combinaisons avec l'hydrogène, l'azote ou le silicium.

L'alliage mère de cuivre au bore relève du n° 7405 (voir la Note explicative de cette position).

2852. Composés inorganiques ou organiques du mercure, de constitution chimique définie ou non, à l'exclusion des amalgames

Cette position comprend les composés inorganiques ou organiques du mercure, de constitution chimique définie ou non, autres que les amalgames. On indique, ci-après, les composés du mercure les plus usuels:

- 1) Oxydes de mercure. L'oxyde mercurique (HgO) est le plus important. Il peut se présenter sous la forme d'une poudre cristalline d'un rouge vif (oxyde rouge) ou d'une poudre amorphe plus dense, de couleur jaune orangée (oxyde jaune). Ces oxydes sont toxiques, ils noircissent à la lumière. Ils sont utilisés dans la préparation de peintures sous marines ou des sels de mercure ou comme catalyseurs.
- 2) Chlorures de mercure.
 - a) Chlorure mercureux (protochlorure, calomel) (Hg_2Cl_2). Il se présente en masses amorphes, en poudre ou en cristaux blancs, insolubles dans l'eau. Le chlorure mercureux sert en pyrotechnie, dans l'industrie de la porcelaine, etc.
 - b) Chlorure mercurique (dichlorure, sublimé corrosif) (HgCl_2). Ce produit cristallise en prismes ou en longues aiguilles. De couleur blanche, il est soluble dans l'eau, surtout à chaud; c'est un poison violent. Il est utilisé pour le bronzage du fer, pour l'ignifugation des bois, comme renforçateur en photographie, comme catalyseur en chimie organique ou pour la préparation de l'oxyde mercurique.
- 3) Iodures de mercure.
 - a) Iodure mercureux (protoiodure) (HgI ou Hg_2I_2). C'est une poudre cristalline ou, le plus souvent, amorphe, jaune, parfois verdâtre ou rougeâtre, très peu soluble dans l'eau, très toxique. Il est utilisé en synthèse organique.
 - b) Iodure mercurique (diiodure, iodure rouge) (HgI_2). Il est en poudre cristalline rouge; il est très peu soluble dans l'eau, très toxique. On l'utilise en photographie (comme renforçateur) ou dans les analyses.
- 4) Sulfures de mercure. Le sulfure de mercure artificiel (HgS) est noir. Traité par la chaleur, par sublimation ou par les polysulfures alcalins, le sulfure noir se transforme en sulfure rouge en poudre (vermillon artificiel), pigment qui sert à préparer des peintures fines ou à colorer la cire à cacheter; le produit obtenu par voie humide est plus brillant mais résiste moins à la lumière. Ce sel est toxique.
Le sulfure naturel de mercure (cinabre), relève du n° 2617.
- 5) Sulfates de mercure.
 - a) Sulfate mercureux (Hg_2SO_4). Il est en poudre cristalline blanche, décomposée par l'eau en sulfate basique. Il est employé notamment pour préparer le calomel ou les piles à courant constant.
 - b) Sulfate mercurique (HgSO_4). Il se présente à l'état anhydre sous la forme d'une masse cristalline blanche, noircissant à la lumière ou à l'état hydraté (avec 1 H_2O) en paillettes cristallines. Il sert dans la préparation du sublimé ou d'autres sels mercuriques, dans la métallurgie de l'or ou de l'argent, etc.
 - c) Dioxysulfate de trimercure ($\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$) (sulfate mercurique basique).
- 6) Nitrates de mercure.
 - a) Nitrate mercureux ($\text{HgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Produit vénéneux, en cristaux incolores, il sert dans la dorure, en médecine, comme mordant de tannage, pour le secrétage des poils de chapellerie en vue de les amener à se feutrer (eau forte des chapeliers), pour la préparation de l'acétate de mercure, etc.
 - b) Nitrate mercurique ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$). Ce sel, hydraté (en général, avec 2 H_2O) est en cristaux incolores, ou en plaques blanches ou jaunâtres; il est déliquescent; c'est

un produit toxique. Il est employé en chapellerie et dans la dorure. C'est aussi un agent de nitration et un catalyseur en synthèse organique; on l'emploie pour la préparation du fulminate de mercure, de l'oxyde mercurique, etc.

- c) Nitrates basiques de mercure.
- 7) Cyanures de mercure.
 - a) Cyanure mercurique ($\text{Hg}(\text{CN})_2$).
 - b) Oxycyanure de mercure ($\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgO}$).
 - 8) Les cyanomercures de bases inorganiques. Le cyanomercure de potassium, qui se présente sous forme de cristaux incolores, toxiques, solubles dans l'eau, sert à argenter les glaces.
 - 9) Fulminate de mercure, auquel on attribue la formule $\text{Hg}(\text{ONC})_2$. Il se présente en cristaux blancs ou jaunâtres, en forme d'aiguilles, solubles dans l'eau bouillante, vénéneux. Il produit en détonant une fumée rouge. On le présente dans des récipients non métalliques remplis d'eau.
 - 10) Thiocyanate mercurique ($\text{Hg}(\text{SCN})_2$). C'est une poudre cristalline blanche, assez peu soluble dans l'eau. Ce sel, vénéneux, est utilisé en photographie pour renforcer les négatifs.
 - 11) Arsénates de mercure. L'orthoarsénate trimercurique ($\text{Hg}_3(\text{AsO}_4)_2$) est une poudre jaune clair, insoluble dans l'eau, utilisée notamment dans les peintures sous-marines.
 - 12) Sels doubles ou complexes.
 - a) Chlorure d'ammonium et de mercure (chlorure mercurique ammoniacal) ou chloromercure d'ammonium. Poudre cristalline blanche, relativement soluble dans l'eau chaude, toxique. Il est utilisé en pyrotechnie.
 - b) Iodure double de cuivre et de mercure. En poudre rouge foncé, toxique, insoluble dans l'eau. Utilisé en thermoscopie.
 - 13) Le chloroamidure mercurique (chlorure de mercurammonium) (HgNH_2Cl). C'est une poudre blanche, devenant grisâtre ou jaunâtre à la lumière, insoluble dans l'eau, toxique, que l'on emploie en pyrotechnie.
 - 14) Le lactate de mercure, le sel de l'acide lactique.
 - 15) Composés organo-inorganiques de mercure. Ce sont des composés importants qui peuvent contenir un ou plusieurs atomes de mercure, mais particulièrement le groupe ($-\text{Hg.X}$), dans lequel X est un résidu acide organique ou inorganique.
 - a) Diéthylmercure.
 - b) Diphénylmercure.
 - c) Acétate de phénylmercure.
 - 16) Hydromercuridibromofluorescéine.
 - 17) Composés du mercure, de constitution chimique non définie (tannates de mercure, albuminates de mercure, nucléoprotéides de mercure, etc.).

Cette position ne comprend pas:

- a) *Le mercure (n° 2805 ou Chapitre 30).*
- b) *Les amalgames de métaux précieux, les amalgames contenant à la fois des métaux précieux et d'autres métaux (n° 2843) et les amalgames autres que de métaux précieux (n° 2853).*

2853. Phosphures, de constitution chimique définie ou non, à l'exclusion des ferrophosphores; autres composés inorganiques (y compris les eaux distillées, de conductibilité ou de même degré de pureté); air liquide (y compris l'air liquide dont les gaz rares ont été éliminés); air comprimé; amalgames autres que de métaux précieux.

A. Phosphures, de constitution chimique définie ou non, à l'exclusion des ferrophosphores

Les phosphures sont des combinaisons de phosphore et d'un autre élément.

Parmi les phosphures repris ici, qui sont obtenus par action directe des éléments composants, on peut citer les suivants:

- 1) Phosphure de cuivre (cuprophosphore, cuivre phosphoreux). Préparé au four à réverbère ou au creuset, il est généralement présenté en masses d'un gris jaunâtre ou en petits lingots, à structure cristalline, très friables. Ne sont compris ici que le phosphure de cuivre et les cuproalliages contenant en poids plus de 15 % de phosphore; *les produits cuivreux dont la teneur en phosphore n'excède pas 15 %, en poids, relèvent généralement du Chapitre 74.* Le phosphure de cuivre est un très bon désoxydant du cuivre dont il accroît la dureté; il améliore la fluidité du bain et est utilisé dans la préparation des bronzes phosphoreux.
- 2) Phosphure de calcium (Ca_3P_2). En morceaux, petits prismes ou cylindres, de couleur marron, dégageant, au contact de l'eau, des phosphures d'hydrogène qui s'enflamment. Utilisé avec le carbure de calcium pour les signaux marins (chargement des bouées lumineuses).
- 3) Phosphure de zinc (Zn_3P_2). Poudre grise, à cassure vitreuse; produit vénéneux, dégageant du phosphure d'hydrogène et s'altérant à l'humidité. Sert à la destruction des rongeurs et des sauterelles. On l'utilise également en médecine comme substitut du phosphore.
- 4) Phosphure d'étain. Solide blanc argenté, très friable, cristallisant en lamelles. Utilisé en fonderie.
- 5) Autres phosphures. Il existe aussi des phosphures d'hydrogène (solide, liquide et gazeux), d'arsenic, de bore, de silicium, de baryum, de cadmium.

Sont exclus de cette position:

- a) *Les combinaisons de phosphore avec l'oxygène (n° 2809), avec les halogènes (n° 2812) ou avec le soufre (n° 2813).*
- b) *Les phosphures de platine ou d'autres métaux précieux (n° 2843).*
- c) *Les ferrophosphores (phosphures de fer) (n° 7202).*

B. Eaux distillées, de conductibilité ou de même degré de pureté

On ne comprend ici que l'eau distillée, l'eau bidistillée et électro-osmotique et les eaux de conductibilité ou de même degré de pureté, y compris les eaux permutées.

L'eau naturelle, même filtrée, stérilisée, épurée ou désincrustée reste classée au n° 2201. Présentée en tant que médicament sous forme de doses ou en emballages pour la vente au détail, l'eau relève du n° 3004.

C. Composés inorganiques divers

On range, en outre, dans la présente position, les produits chimiques inorganiques non dénommés ni repris ailleurs et également certains composés du carbone énumérés à la Note 2 du Chapitre.

On peut citer comme exemples de produits classés ici:

- 1) Le cyanogène et ses halogénures, en particulier le chlorure de cyanogène (chlorcyan) (CNCI) la cyanamide et ses dérivés métalliques, à l'exclusion, toutefois, de la cyanamide calcique (n° 3102 ou 3105).
- 2) Les oxysulfures d'éléments non métalliques (d'arsenic, de carbone, de silicium) et les chlorosulfures (ou sulfochlorures) d'éléments non métalliques (de phosphore, de carbone, etc.). Le dichlorosulfure de carbone (thiophosgène, chlorure de thiocarbonyle) (CSCl_2), obtenu par l'action du chlore sur le sulfure de carbone, est un liquide rouge, suffocant, lacrymogène, décomposé par l'eau, qui sert dans les synthèses organiques.
- 3) Les amidures alcalins. L'amidure de sodium (NaNH_2) est obtenu par l'action à chaud de l'ammoniac sur un alliage de plomb et de sodium ou en faisant passer de l'ammoniac gazeux sur du sodium fondu. Il se présente en masses cristallines rosées ou verdâtres et est décomposé par l'eau. Il sert à préparer les azotures ou les cyanures, dans les synthèses organiques.
Il existe aussi des amidures de potassium ou d'autres métaux.
- 4) L'iodure de phosphonium obtenu, par exemple, par une réaction d'échange entre le phosphore, l'iode et l'eau; il est utilisé comme agent réducteur.
- 5) Le trichlorosilane (SiHCl_3) obtenu par action du chlorure d'hydrogène sur du silicium et utilisé dans la fabrication de la silice fumée et du silicium très pur.

D. Air liquide et air comprimé

L'air liquéfié industriellement est présenté dans des récipients en acier ou en laiton, à doubles parois, entre lesquelles on a fait le vide. Il produit des brûlures graves et rend cassantes les matières organiques souples. Il est utilisé pour l'obtention, par distillation fractionnée continue, de l'oxygène, de l'azote et des gaz rares. En raison de son évaporation rapide, on l'emploie dans les laboratoires comme réfrigérant. Mélangé à du charbon de bois et à d'autres matières, il constitue un explosif puissant employé dans les mines.

Cette position comprend également:

- 1) L'air liquide dont on a éliminé les gaz rares.
- 2) L'air comprimé.

E. Amalgames autres que de métaux précieux

Il s'agit ici des amalgames que le mercure peut former avec divers métaux (métaux alcalins ou alcalino-terreux, zinc, cadmium, antimoine, aluminium, étain, cuivre, plomb, bismuth, etc.) autres que les métaux précieux.

Ces amalgames sont obtenus, soit directement en mettant en contact de la poudre du métal considéré avec du mercure, soit en électrolysant un sel métallique de ce métal, la cathode étant constituée par du mercure, soit en électrolysant un sel de mercure, la cathode étant formée par le métal en question.

Les amalgames obtenus par électrolyse et distillés à basse température servent à préparer les métaux pyrophoriques, dont les affinités sont plus énergiques que celles de métaux obtenus à haute température. On les utilise aussi dans la métallurgie des métaux précieux.

- 1) Les amalgames de métaux alcalins décomposent l'eau en produisant moins de chaleur que les métaux isolés; ce sont donc des réducteurs plus actifs que ceux-ci. L'amalgame de sodium est utilisé dans la préparation de l'hydrogène.
- 2) L'amalgame d'aluminium est employé comme réducteur en synthèse organique.

- 3) Dans l'art dentaire, on utilise surtout l'amalgame de cuivre, additionné d'un peu d'étain. Les amalgames de cuivre constituent des mastics métalliques se ramollissant à chaud pour les moulages ou pour la réparation de porcelaines.
- 4) L'amalgame de zinc est employé dans les piles pour empêcher l'attaque à courant ouvert.
- 5) L'amalgame de cadmium est utilisé dans l'art dentaire ou pour l'obtention des fils de tungstène à partir du métal fritté.
- 6) L'amalgame d'antimoine et d'étain sert au bronzage des plâtres.

Les amalgames contenant des métaux précieux, même associés avec d'autres métaux, relèvent du n° 2843. Les composés du mercure, de constitution chimique définie ou non, autres que les amalgames, relèvent du n° 2852.